



Instituto Politécnico de Portalegre
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Remediação de Efluentes Modelo de Corantes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados

Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre

Autora: Cátia Gil Maia

Orientadora: Doutora Anabela Sousa Oliveira

2012

“Tornou-se chocantemente óbvio que a nossa tecnologia excedeu a nossa humanidade.”

Albert Einstein

Dedicatória

Aos meus pais, irmã, namorado e avós.

A honestidade e integridade de carácter que me passaram ao longo dos anos fizeram-me acreditar que sonhar e concretizar os sonhos só dependem da nossa vontade.

Obrigado.

Agradecimentos

Venho por este meio expressar a minha sincera gratidão a todos os que directa ou indirectamente, me ajudaram a concretizar mais esta etapa tão importante para mim.

À Professora Doutora Anabela Sousa de Oliveira, pela orientação, amizade e paciência durante toda a realização deste projecto.

Ao Dr. Enrico Saggioro, pela orientação e amizade.

Ao Engº Luís Calado, pela amizade, por estar sempre pronto a ajudar e pela companhia, que nunca me negou.

A todos os Professores e colegas que me acompanharam durante o meu percurso académico no Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia.

Aos meus pais, Jorge e Isabel, e à minha irmã, Soraia, por me terem ajudado a ultrapassar as dificuldades, por me permitirem realizar e concluir esta etapa da minha vida, e todas as outras.

Ao meu companheiro, José Miguel Vintém, pelo apoio, compreensão, paciência e tudo mais. Aos meus sogros pelo apoio.

Resumo

Grandes quantidades de corantes são utilizados em processos fundamentais da indústria têxtil. Por isso, os efluentes resultantes destas indústrias são altamente contaminados aquando da sua descarga nos esgotos públicos. Os corantes azo representam 60% dos corantes utilizados no mundo, devido à capacidade dos seus grupos reactivos se ligarem às fibras têxteis por ligações covalentes. O semicondutor, TiO_2 , produz radicais hidroxilo que podem atacar e destruir rapidamente, de forma não selectiva as moléculas orgânicas recalcitrantes. Este trabalho teve como objectivo avaliar a capacidade de remoção de corantes têxteis, em solução aquosa, avaliando os parâmetros operacionais de degradação fotocatalítica dos seguintes corantes azo, Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e o Remazol Carbon RGB. A fotodegradação dos 3 corantes foi avaliada num reactor estático usando radiação artificial. Os Parâmetros avaliados foram a variação da concentração de TiO_2 , a variação da concentração dos corantes, efeito do peróxido de Hidrogénio (H_2O_2), efeito da variação do pH, e a reciclagem do TiO_2 . Foi ainda realizada a simulação de um efluente real. Verificou-se que os estudos realizados degradam os 3 corantes azo de forma eficiente, atingindo-se em alguns casos 100% de degradação.

Palavras-chave: Degradação Fotocatalítica, Semicondutor, Fotocatálise, Corantes Azo, TiO_2 .

Abstract

Large quantities of dyes are extensively used in fundamental processing steps of textile industries. Hence, wastewaters resulting from these industries are highly contaminated when discharged in rivers or public sewage treatment plants. Azo dyes represent 60% of the dyes used around the world, fundamentally, due to the capacity of their reactive groups to bind to textile fibers by covalent bonding. The semiconductor titanium dioxide, TiO_2 , produces hydroxyl radicals that attack rapidly and non-selectively the most recalcitrant organic molecules. The aim of this work was to assess the operational parameters on the photocatalytic degradation of Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB and Remazol Carbon RGB. The photodegradation of the dyes was tested in a bench top batch stirred reactor, using artificial irradiation. Concentration of TiO_2 , concentration of the dyes, effect of H_2O_2 , effect of pH and recycling of TiO_2 were evaluated as photodegradation parameters. The study of a simulation of a real effluent was tested with variation of TiO_2 . It was further conducted a simulation of a real effluent. It was found that studies degrade the 3 azo dyes efficiently, reaching in some cases 100% degradation.

KEYWORDS: Photocatalytic Degradation, Semiconductor, Photocatalysis, Azo dyes, TiO_2 .

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Abs - Absorvância

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

CdS – Sulfureto de Cádmio

C.I. – Colour Index

CO₂ – Dióxido de carbono

ETAD – Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments
Manufacturers

POA – Processos Oxidativos Avançados

RGB – Red, Green, Blue (vermelho, verde, azul)

H₂O - Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

HCl – Ácido Clorídrico

I₀ - intensidade da radiação monocromática que incide na amostra

I - intensidade da radiação que emerge da amostra

Nº CE – Número de Registo

NaOH – Hidróxido de Sódio

O₂[•] – Radical Superóxido

O₃ - Ozono

OH[•] - Radical Hidróxilo

R[•] - Radical

RH – Substâncias Orgânicas

RX – Moléculas orgânicas

TiO₂ – Dióxido de Titânio

US – Ultra-Sons

UV – Ultra-Violeta

UV-Vis – Ultra-Violeta Visível

Xi – Irritante

Xn- nocivo

ZnO – Óxido de Zinco

ε - absorvidade molar

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A Origem da Indústria Têxtil	4
1.1.1	Indústria Têxtil em Portugal	5
1.1.2	O Processo Produtivo	7
1.1.3	Água da indústria têxtil	9
1.1.4	Tecnologias de Remoção de Cor.....	10
1.1.5	Efeitos dos Efluentes Têxteis nas Águas	12
1.2	Corantes e Pigmentos	13
1.2.1	Corantes Naturais e Sintéticos	14
1.2.2	Classificação de corantes	14
1.2.3	Nomenclatura de Corantes	17
1.2.4	Fixação do Corante nas Fibras	18
1.2.5	Corantes Azo.....	19
1.3	Processos Oxidativos Avançados.....	21
1.3.1	Semicondutores.....	24
1.3.2	Fotocatálise	26
1.3.3	Fotocatálise Heterogénea.....	26
1.3.4	Fotocatálise Homogénea.....	30
1.3.4.1	Sistemas Baseados em Ozono.....	30
1.3.4.2	Peroxidação Assistida por Radiação Ultravioleta.....	31
1.3.4.3	Sistemas Fenton e Foto-Fenton	32
2	PARTE EXPERIMENTAL.....	34
2.1	Reagentes e Materiais	34
2.1.1	Fotocatalisador	34
2.1.2	Corantes.....	34
2.1.2.1	Remazol Amarelo Ouro RGB.....	34
2.1.2.2	Remazol Azul RGB.....	35
2.1.2.3	Remazol Carbon RGB	36
2.1.3	Outros Reagentes	36
2.1.4	Materiais.....	36
2.1.5	Equipamentos.....	36
2.2	Irradiação de Amostras.....	37
2.3	Preparação de Amostras	39
2.4	Parâmetros avaliados na degradação do corante	40
2.4.1	Efeito da variação da concentração de Dióxido de Titânio.....	40
2.4.2	Efeito da variação da concentração do corante	41
2.4.3	Efeito da variação do pH	41
2.4.4	Efeito da variação da concentração de Peróxido de Hidrogénio	42

2.4.5	Teste da Capacidade de Reciclagem do Dióxido de Titânio	43
2.4.6	Simulação de um efluente real	43
2.4.6.1	Em Água Destilada	43
2.4.6.2	Em Água do Lago da ESTG	43
2.5	Medida do espectro de absorção das amostras dos corantes (não irradiadas e irradiadas) por Espectroscopia UV-Vis	44
3	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	47
3.1	Variação da Concentração de Dióxido de Titânio	47
3.1.1	Remazol Amarelo Ouro RGB	47
3.1.2	Remazol Azul RGB	53
3.1.3	Remazol carbon RGB	58
3.1.4	Síntese de Resultados da Variação de Concentração de TiO_2	63
3.2	Variação da Concentração de Corante	66
3.2.1	Remazol Amarelo Ouro RGB	66
3.2.2	Remazol Azul RGB	70
3.2.3	Remazol Carbon RGB	73
3.2.4	Síntese dos resultados do estudo da variação da concentração do corante	77
3.3	Variação do pH	79
3.3.1	Remazol Amarelo Ouro RGB	79
3.3.2	Remazol Azul RGB	83
3.3.3	Remazol Carbon RGB	86
3.3.4	Síntese dos resultados da Variação do pH	89
3.4	Variação da concentração de peróxido de hidrogénio	91
3.4.1	Remazol Amarelo Ouro RGB	92
3.4.2	Remazol Azul RGB	96
3.4.3	Remazol Carbon RGB	99
3.4.4	Síntese dos resultados da variação da concentração de peróxido de hidrogénio	104
3.5	Reciclagem do TiO_2	105
3.5.1	Remazol Amarelo Ouro RGB	106
3.5.2	Remazol Azul RGB	107
3.5.3	Remazol Carbon RGB	109
3.5.4	Síntese dos resultados da reciclagem do TiO_2	111
3.6	Fotodegradação da simulação de um Efluente Real	112
3.6.1	Em Água Destilada	112
3.6.2	Em Água do Lago da ESTG	118
4	CONCLUSÃO	125
5	PERSPECTIVAS FUTURAS	130
6	BIBLIOGRAFIA	133

Índice de Figuras

Figura 1 - a) Spinning Jenny, 1ª máquina de fiar, produzida em 1763 por James Hargreaves. b) Máquina de fiar, water frame, accionada por água, patenteada em 1769 por Richard Arkwright [18].	5
Figura 2 - Batel quinhentista com velas triangulares confeccionadas em treu [20].	6
Figura 3 - Estruturas do corante sintetizado por William Perkin: a) Anilina, b) Mauveína [45]	14
Figura 4 - Processo de tingimento do algodão com o corante sulfatoetilsufona.	15
Figura 5 - Exemplo de corante directo (vermelho congo) contendo grupos diazo como grupo cromóforo.	16
Figura 6 - a) Estrutura química do Índigo Blue. b) Exemplo do processo de redução do corante á cuba com ditonito de sódio.	16
Figura 7 - Ligação iónica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã.	18
Figura 8 - Exemplo de uma ligação covalente entre o corante (triazina) e os grupos hidroxilo presentes na fibra da celulose.	18
Figura 9 - Ligação de Hidrogénio entre o corante e os grupos hidroxilo da fibra de lã.	19
Figura 10 - Estrutura química característica de um corante: a) monoazo, b) diazo, c) triazo [59]	20
Figura 11 - Estrutura química do Alaranjado de metilo.	21
Figura 12 a) Rutilo, b) Anatase (56)	25
Figura 13 - Sistema de activação do TiO_2 .	28
Figura 14 - Estrutura química do C.I Reactive Orange 107.	35
Figura 15 - Estrutura Química do a) C.I Reactive Black 5, b) C.I Reactive Azul 220.	35
Figura 16 - a) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W instalada no interior da campânula de interior espelhado. b) Reactor completo. c) Esquema de funcionamento do reactor [8, 54, 91].	38
Figura 17 - a) Lâmpada vapor de mercúrio de 125 Watt instalada no interior da câmpula de interior espelhado, b) Espectro de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 Watt [90].	39
Figura 18 - Esquema representativo da Lei de Lambert-Beer [105].	45
Figura 19 - Esquema de funcionamento de um espectrofotómetro de duplo feixe [101].	45
Figura 20 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Amostra não irradiada.	47
Figura 21 - Solução aquosa de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Amarelo Ouro RGB: a) solução sem TiO_2 , b) solução com 1g L ⁻¹ de TiO_2 , no escuro, c) solução depois de 120 minutos de irradiação.	48
Figura 22 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio. Concentração de TiO_2 adicionada em g L ⁻¹ : a)0 b)1x10 ⁻⁴ c)5x10 ⁻⁴ d)1x10 ⁻³ e)0,1 f)1. (---) Amostra não irradiada e sem TiO_2 .	49
Figura 23 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo de 120 min. De irradiação com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio, para diferentes concentrações de TiO_2 .	52

Figura 24 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Azul RGB em água. Amostra não irradiada.....	53
Figura 25 - Solução aquosa de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Azul RGB: a) solução sem TiO ₂ , b) solução com 1g L ⁻¹ de TiO ₂ , no escuro, c) solução depois de 120 minutos de irradiação d) Solução depois de centrifugada.	54
Figura 26 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Azul RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada em g L ⁻¹ : a)0 b)1x10 ⁻⁴ c)5x10 ⁻⁴ d)1x10 ⁻³ e)0,1 f)1. (--- -) Amostra não irradiada.	55
Figura 27 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB em água ao longo de 120 minutos de irradiação, para as diferentes concentrações de TiO ₂	58
Figura 28 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Carbon RGB em água. Amostra não irradiada.	59
Figura 29 - Solução aquosa de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Carbon RGB: a) solução sem TiO ₂ , b) solução com 1g L ⁻¹ de TiO ₂ , no escuro, c) solução depois de 120 minutos de irradiação.....	60
Figura 30 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada em: a)0 b)1x10 ⁻⁴ c)5x10 ⁻⁴ d)1x10 ⁻³ e)0,1 f)1 g L ⁻¹ . (--- -) Amostra não irradiada.	61
Figura 31 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo, para as diferentes concentrações de TiO ₂	63
Figura 32 - Percentagem de Degradação para o Remazol Amarelo Ouro RGB (), Remazol Azul RGB () e Remazol Carbon RGB (), com variação da concentração de TiO ₂ ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.....	64
Figura 33 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹ . Amostra não irradiada.....	66
Figura 34 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L ⁻¹ . (----) Amostra não irradiada.....	68
Figura 35 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo de 120 minutos de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. Concentração de TiO ₂ 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹	69
Figura 36 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹ . Amostra não irradiada.....	70
Figura 37 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lampada de 125 Watts de vapor de mercúrio. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L ⁻¹ . (----) Amostra não irradiada.....	71
Figura 38 -Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO ₂ 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹	73

Figura 39 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹ . Amostra não irradiada.....	74
Figura 40 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L ⁻¹ . (----) Amostra não irradiada.....	75
Figura 41 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO ₂ 0,1 gL ⁻¹ . Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L ⁻¹	77
Figura 42 - Síntese de resultados do estudo da variação da concentração de corante de Remazol Amarelo Ouro RGB (), Remazol Azul RGb (), Remazol Carbon RGB () com 0,1 gL ⁻¹ de TiO ₂ ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.....	78
Figura 43 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Variação de pH a)6 b)2 c)4 d)7 e)9 f)11. (----) Amostra não irradiada.....	80
Figura 44 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo tempo. Concentração de TiO ₂ 0,1 gL ⁻¹ . pH : 2, 4, 7, 9 e 11.....	82
Figura 45 - Estrutura química do C.I. reactive orange 107	82
Figura 46 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Variação de pH a) 6 b) 2 c) 4 d) 7 e) 9 f) 11. (----) Amostra não irradiada.....	84
Figura 47 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO ₂ 0,1 gL ⁻¹ . pH : 2, 4, 7, 9 e 11.....	86
Figura 48 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Variação de pH a)6 b)2 c)4 d)7 e)9 f)11. (----) Amostra não irradiada.....	87
Figura 49 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO ₂ 0,1 g L ⁻¹ . pH : 2, 4, 7, 9 e 11.....	89
Figura 50 - Percentagens de degradação em função da variação do pH da solução para os corantes, Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB com 0,1 gL ⁻¹ de TiO ₂ ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.....	90
Figura 51 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Amarelo Ouro RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogénio, 0 , 0.3x10 ⁻³ , 6x10 ⁻³ , 9x10 ⁻³ , 1.2x10 ⁻² , 3x10 ⁻² , 6x10 ⁻² mol L ⁻¹ . Amostra não irradiada.	92
Figura 52 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO ₂ adicionada 0,1 g L ⁻¹ . Concentração de Peróxido de Hidrogénio mol L ⁻¹ a) 0.3x10 ⁻³ b) 6x10 ⁻³ c) 9x10 ⁻³ d) 1.2x10 ⁻² e) 3x10 ⁻² f) 6x10 ⁻² . (----) Amostra não irradiada.	93
Figura 53 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo dos 120 minutos de irradiação com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio. Concentração de TiO ₂ 0,1 gL ⁻¹ . Concentração de Peróxido de Hidrogénio: 0, 0.3x10 ⁻³ , 6x10 ⁻³ , 9x10 ⁻³ , 1.2x10 ⁻² , 3x10 ⁻² , 6x10 ⁻² mol L ⁻¹	95
Figura 54 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L ⁻¹ de Remazol Azul RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogénio, 0.3x10 ⁻³ , 6x10 ⁻³ , 9x10 ⁻³ , 1.2x10 ⁻² , 3x10 ⁻² , 6x10 ⁻² mol L ⁻¹ . Amostra não irradiada.....	96

Figura 55 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 0,1 g L^{-1} . Concentração de Peróxido de Hidrogénio mol L^{-1} a) 0.3×10^{-3} b) 6×10^{-3} c) 9×10^{-3} d) 1.2×10^{-2} e) 3×10^{-2} f) 6×10^{-2} . (----) Amostra não irradiada.	97
Figura 56 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 0,1 g L^{-1} . Concentração de Peróxido de Hidrogénio 0, 0.3×10^{-3} , 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} , 3×10^{-2} , 6×10^{-2} mol L^{-1}	99
Figura 57 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogénio, 0, 0.3×10^{-3} , 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} , 3×10^{-2} , 6×10^{-2} mol L^{-1} . Amostra não irradiada.	100
Figura 58 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 0,1 g L^{-1} . Concentração de Peróxido de Hidrogénio a) 0.3×10^{-3} b) 6×10^{-3} c) 9×10^{-3} d) 1.2×10^{-2} e) 3×10^{-2} f) 6×10^{-2} mol L^{-1} . (----) Amostra não irradiada.	101
Figura 59 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 0,1 g L^{-1} . Concentração de Peróxido de Hidrogénio 0.3×10^{-3} , 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} , 3×10^{-2} , 6×10^{-2} mol L^{-1}	103
Figura 60 - Valores de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB, com peróxido de hidrogénio e 0,1 g L^{-1} de TiO_2 , ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.....	104
Figura 61 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (----) Amostra não irradiada.....	106
Figura 62 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 g L^{-1}	107
Figura 63 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada, 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (----) Amostra não irradiada.....	108
Figura 64 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 g L^{-1}	109
Figura 65 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada, 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (---) Amostra não irradiada.....	110
Figura 66 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 g L^{-1}	110
Figura 67 - Valores de Fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Carbon RGB e Remazol Azul RGB, após reciclagem do TiO_2 em 5 ciclos com 1g L^{-1} de TiO_2	111
Figura 68 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro, Azul e Carbon RGB em água destilada. Amostra não irradiada.....	112
Figura 69 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água destilada ao longo de 120 minutos de irradiação. Concentração de TiO_2 em a) 0 b) 0,1 c) 1 g L^{-1} . (---) Amostra não irradiada.	113

Figura 70 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1}	115
Figura 71 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1}	116
Figura 72 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1}	117
Figura 73 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água do Lago da ESTG. Amostra não irradiada.....	118
Figura 74 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água do Lago da ESTG ao longo de 120 minutos de irradiação. Concentração de TiO_2 em g L^{-1} a)0, b)0,1, c)1. (---) Amostra não irradiada.....	119
Figura 75 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1}	121
Figura 76 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0,1 g L^{-1}	122
Figura 77 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1}	124

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Potenciais de oxidação dos agentes oxidantes mais conhecidos.	22
Tabela 2 - Sistemas de Fotocatálise com e sem irradiação.	26
Tabela 3 - Características dos corantes Remazol Amarelo Ouro, Azul e Carbon RGB, fornecidos pela Dystar Brasil.	34
Tabela 4 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO_2	51
Tabela 5 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO_2	56
Tabela 6 Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO_2	62
Tabela 7 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.	69
Tabela 8 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.	72
Tabela 9 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.....	76
Tabela 10 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.	81
Tabela 11 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.	85
Tabela 12 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.	88
Tabela 13 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.	94
Tabela 14 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.	98
Tabela 15 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.	102
Tabela 16 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2	107
Tabela 17 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2	108
Tabela 18 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2	110

Tabela 19 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1}	114
Tabela 20 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0,1 g L^{-1}	115
Tabela 21 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1}	117
Tabela 22 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1}	120
Tabela 23 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0,1 g L^{-1}	122
Tabela 24 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1}	123

1 INTRODUÇÃO

A utilização pelo Homem de substâncias corantes de origem animal, vegetal e mineral, tem mais de 20.000 anos, sendo testemunhada pelas pinturas rupestres realizadas por caçadores do período glacial, encontradas em inúmeras cavernas. Estas substâncias, muitas vezes designadas apenas por corantes mas que incluem corantes e pigmentos, foram usadas para adorno pessoal, decoração de objectos, armas e utensílios, pinturas e principalmente tingimento dos têxteis com os quais cobriram o corpo e adornaram as habitações. Durante séculos, o Homem utilizou corantes naturais extraídos de flores, frutos, sementes, bagas, madeiras, raízes, insectos, moluscos, minerais, etc., sendo que a maior parte tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem e/ou com a exposição à luz [1].

A cor é definida pela distribuição espectral da radiação emitida, reflectida ou transmitida, ie é uma percepção visual provocada pela acção de um feixe de fotões sobre células especializadas da retina, que transmitem através de informação pré-processada no nervo óptico, impressões para o sistema nervoso [2]. A cor está relacionada com os diferentes comprimentos de onda do espectro electromagnético. As cores são percebidas pelas pessoas numa faixa específica de comprimentos de onda do espectro electromagnético, a zona do visível. A origem física da cor recebeu especial atenção desde o início do estudo sistemático de corantes em 1856 [2, 3].

A Indústria Têxtil e do Vestuário é uma actividade com grande relevo económico e social em Portugal, especialmente na zona Norte do país, onde começou por se instalar devido à existência de recursos hídricos [1].

A maior parte das etapas do processo produtivo da indústria têxtil necessita de grande quantidade de água que não é consumida, dando assim origem a um volume significativo de efluentes. Estes efluentes são caracterizados pela presença de diversos compostos: orgânicos (amido, dextrinas, gomas, álcoois, graxas, pectina, ácido acético, sabões e detergentes) e inorgânicos (hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto) [4]; entre esses compostos destacam-se os corantes, particularmente por serem facilmente detectáveis visualmente para concentrações tão baixas como 1 mg L^{-1} [5].

Os efluentes com cor têm vindo a ser produzidos desde a descoberta das técnicas de tingimento. As primeiras tentativas de tingimento foram realizadas em escalas muito pequenas; os corantes utilizados, eram de origem natural e possuíam fraca intensidade

de cor. Com o desenvolvimento da técnica de tingimento a escala, quer de instalações quer de equipamentos, foi aumentando e a natureza dos corantes utilizados foi sofrendo alterações, vindo a ter como consequência um grande impacto ambiental [5].

A descarga de efluentes fortemente corados sem tratamento e que podem permanecer durante cerca de 50 anos nos meios aquáticos, causam graves problemas estéticos e tóxicos na vida aquática, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu redor, pois leva à redução da penetração da luz e, consequentemente, da actividade fotossintética. Para além disso os corantes possuem carácter mutanogénico e carcinogénico que podem afectar o Homem através da cadeia alimentar [6].

A degradação e a descoloração de efluentes têxteis tornou-se uma prioridade nos últimos anos, devido à sua toxicidade e à alta coloração, bem visível a olho nu, que impõem nos meios onde são descarregados. Devido à estrutura molecular essencialmente aromática de vários tipos de corantes, é extremamente difícil tratar estes efluentes. Frequentemente os corantes não são biodegradáveis, são resistentes à luz e aos agentes oxidantes, pelo que os métodos clássicos de tratamentos de efluentes são ineficazes para a sua descoloração e degradação. De facto, os métodos convencionais de tratamento de águas residuais, tais como floculação, adsorção em carvão activado e tratamentos biológicos são relativamente ineficazes na descoloração dos efluentes contendo corantes, porque os corantes são geralmente concebidos para apresentar uma elevada resistência à perda de cor [7].

Os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) são uma metodologia emergente e promissora para a degradação de poluentes ambientais. Os POAs são um numeroso conjunto de métodos de fotocatalise avançada que usam um oxidante altamente selectivo (radical hidroxilo), que é capaz de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos e levam à sua mineralização total ou à formação de intermediários mais biodegradáveis [8].

De entre os muitos POAs possíveis de utilizar, a mineralização fotocatalítica de poluentes orgânicos na água, usando a interacção entre a radiação ultra-violeta (UV) e semi-condutores usados como fotocatalisadores, apresenta um forte potencial na destruição de compostos orgânicos tóxicos como tem sido amplamente demonstrado nos últimos anos [9-16].

Um dos aspectos mais importantes da fotocatalise ambiental usando semicondutores é a existência de um material como o dióxido de titânio, que está perto de ser um fotocatalisador ideal em vários aspectos. Por exemplo, é relativamente barato, altamente estável, e os radicais fotogerados são altamente oxidantes [16].

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o objectivo de avaliar a possibilidade de utilizar luz e dióxido de titânio (TiO_2), como fonte de radicais hidroxilo para a degradação de três corantes têxteis (Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB) em solução aquosa. Os corantes escolhidos pertencem à família dos corantes azoicos (ou simplesmente corantes azo como são mais comumente conhecidos). Para além do estudo do efeito de presença de TiO_2 (e de variação da sua quantidade), foram estudados os efeitos da variação da concentração do corante, o efeito do pH na solução, a adição de diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e a reciclagem do TiO_2 . Efectuou-se também a remediação de uma mistura dos três corantes (com concentrações iguais de cada um deles) em água destilada e na água de um lago de forma a simular o comportamento de um efluente real e da sua descarga num meio aquático receptor.

O estudo divide-se nas seguintes etapas:

- Realização de ensaios com os três corantes e diferentes concentrações de TiO_2 , para seleccionar a concentração de TiO_2 mais eficiente na degradação;
- Determinação das percentagens de degradação variando a concentração de corante e o valor do pH da solução e adicionando peróxido de hidrogénio à solução;
- Determinação da eficiência do TiO_2 depois de vários ciclos de reciclagem;
- Simulação de um efluente real com mistura dos três corantes, e da sua fotodegradação em água destilada e na água de um lago (simulando a descarga do efluente num meio receptor).

1.1 A Origem da Indústria Têxtil [17]

A produção de têxteis e vestuário tem acompanhado a história da humanidade, evoluindo em sintonia com as necessidades sentidas pelo ser humano nesse campo. À medida que o homem evoluiu e se adaptou ao meio e à sociedade, foram necessárias novas estruturas têxteis para responder às novas necessidades. Esta procura resultou no desenvolvimento de máquinas e matérias-primas, capazes de responder a necessidades tão diversas que variam desde a básica peça de vestuário até às aplicações técnicas mais avançadas.

Inicialmente, a produção têxtil era uma actividade artesanal praticada no meio rural em que participavam pequenos grupos de artesãos hábeis. Com o desenvolvimento tecnológico, nasceram as grandes empresas têxteis, cuja influência económica se fez sentir com especial destaque no Reino Unido e nos países da Europa ocidental.

Os grandes progressos tecnológicos que tiveram lugar de destaque no séc. XVIII não só impulsionaram a indústria têxtil moderna, como também foram responsáveis pelo início do sistema fabril e das alterações profundas na vida familiar e social que, determinariam uma fase histórica muito importante denominada por Revolução Industrial. A Revolução Industrial teve início em Inglaterra, no final do século XVIII, difundindo-se por toda a Europa, fundamentando-se sobretudo pela passagem da manufactura à indústria mecânica. A indústria desenvolveu-se espectacularmente graças às novas invenções, como a máquina a vapor e o tear mecânico, que substituíram a força humana pela motriz e o artesanato pelo trabalho nas fábricas.

A primeira máquina de cardar (máquina que desembaraça e limpa fibras) foi criada em 1750 por Paul Lewis. Mas foi James Hargreaves, tecedor de algodão, que abriu o caminho à ascensão que se seguiria, com a invenção de novas tecnologias. Supõem-se que a ideia surgiu com uma roca que terá caído acidentalmente, cuja roda continuou a girar. Isso inspirou-o para construir uma máquina de fiar, a “Spinning Jenny” de madeira (Figura 1a), no ano de 1763 [18]. O funcionamento era manual, mas, apesar disso, a produção multiplicou-se sensivelmente. Algum tempo depois, surgiu uma máquina de fiar capaz de ser utilizada na indústria: a “Waterframe” (Figura 1b), accionada com água, era capaz de trabalhar de forma contínua, foi patenteada em 1769 por um de seus criadores, Richard Arkwright [18].

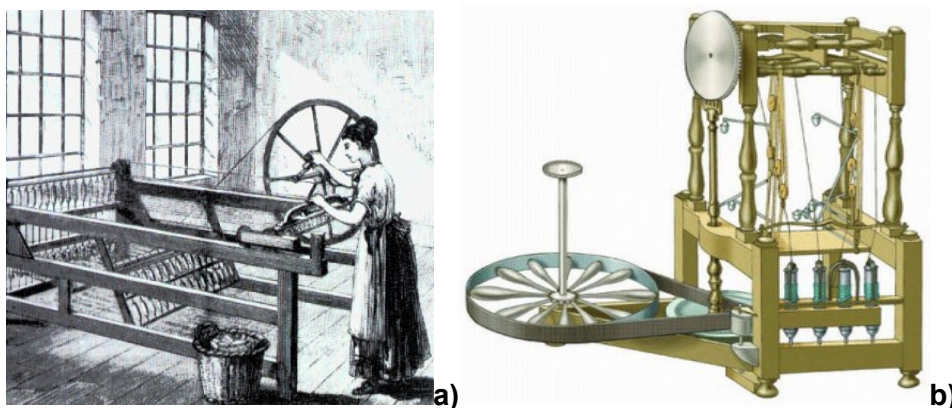


Figura 1 - a) Spinning Jenny, 1ª máquina de fiar, produzida em 1763 por James Hargreaves. **b)** Máquina de fiar, water frame, accionada por água, patenteada em 1769 por Richard Arkwright [18].

A invenção do tear mecânico por Cartwright, em 1784, foi uma contribuição importante para o início da produção em massa. No século XIX, houve outras, mas o ritmo das máquinas ainda se manteve lento pelo menos até cerca de 1940. A partir de então, novos equipamentos foram lançados, visando maior eficiência e rapidez [17].

Na Indústria Têxtil e do Vestuário podemos distinguir dois sectores fundamentais, o sector têxtil e o sector de vestuário. A distinção é estabelecida com base nas actividades de produção que lhes estão associadas. O sector têxtil é responsável pela obtenção das fibras, dos fios e tecidos, passando pelos respectivos tratamentos ao nível de tinturaria e ultimação, bem como os têxteis lar e os têxteis técnicos. O sector do vestuário encontra-se associado às actividades de transformação dos materiais têxteis, englobando actividades como o corte, a confecção e o acabamento das peças de vestuário [19].

1.1.1 Indústria Têxtil em Portugal

A Indústria Têxtil e do Vestuário em Portugal possui uma vasta história e tradição, sendo de forma consistente, um dos sectores industriais mais representativos da economia portuguesa e mais assumidamente associado à região Norte de Portugal [19].

A produção têxtil representou desde cedo um papel fulcral em Portugal, desempenhando uma função de relevo já no século XVI, na produção das velas utilizadas pelos navios portugueses dos descobrimentos, as quais eram fabricadas com pano de treu (Figura 2). Efectivamente, desde logo se nota a necessidade de extrema qualidade

que era exigida a estes produtos, os quais deveriam ser capazes de suportar condições atmosféricas extremas e assegurar a protecção de vidas, o que salienta a necessidade de elevada qualidade. Tal é a importância e a tecnicidade exigida do pano de treu, que as suas especificidades foram ditadas por via legislativa em 1556 e 1561, especificando as técnicas de fabrico [19].



Figura 2 - Batel quinhentista com velas triangulares confeccionadas em treu [20].

Durante o reinado de D. João V, com o incremento da indústria, foram fundadas diversas unidades fabris em Portugal, entre elas uma fábrica de fiação de sedas, denominada de Companhia das Sedas, em Lisboa, em 1741. Esta iniciativa surge na sequência de outras no sentido de introduzir em Portugal as artes e as tecnologias modernas de cariz manufactureiro. Numa primeira fase a fábrica permaneceu sob a administração privada, até 1750, ano da morte do rei. A subida ao trono de D. José I e a coincidente insolvência da Fábrica das Sedas cria condições para a sua venda, passando a ser pertença do Estado, por Decreto de 14 de Maio de 1750 [21].

A Indústria Têxtil e do Vestuário portuguesa passou por diversas fases desde a sua origem como actividade artesanal, acompanhou a revolução industrial, passou por um período de algum protecção beneficiando do acesso privilegiado ao mercado e às matérias-primas das colónias portuguesas. Passou por períodos de grande desenvolvimento, até chegar ao actual período de crescente concorrência internacional, com impacto na representatividade do sector na economia portuguesa [19].

Com a adesão de Portugal à Comunidade Económica Europeia (CEE), a dia 1 de Janeiro de 1986, o país entrou num novo ciclo de desenvolvimento socioeconómico bastante favorável à actividade industrial. Em 1991, Portugal ocupava a 10.^a posição na lista dos maiores exportadores de vestuário, a nível mundial, com 3% do comércio total e uma taxa média de crescimento de 17%, nos anos de 1980. Ao longo da década de 1990 e, em especial na segunda metade deste período, as exportações assumem um papel preponderante na produção industrial, com especial relevo para as destinadas aos países

da União Europeia, deixando a indústria têxtil e vestuário muito dependente destes mercados [19].

A crise económica global de 2008 teve graves repercussões no sector dos têxteis e do vestuário, provocando uma quebra no consumo dos principais mercados e uma "redução drástica" da produção e exportação das empresas. O Director Geral da Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, afirmou que, em 2009, o sector registou "uma quebra de cerca de 14% nas exportações". Contudo, em 2010, houve uma recuperação, com o "aumento das exportações em 6,4%", correspondentes a mais de três mil milhões de euros [22].

De acordo com o código de Classificação das Actividades Económicas, a Indústria Têxtil e do Vestuário enquadra-se na secção das Indústrias Transformadoras e engloba a Fabricação de têxteis (CAE 17) e a Indústria do Vestuário, Preparação, Tingimento e Fabricação de artigos de peles com pêlo (CAE 18) [23].

A fileira têxtil compreende o conjunto de processos de transformação que permitem a partir da fibra (matéria-prima de base), obter um produto acabado. Convém salientar que nem toda a produção do sector têxtil é destinada ao sector do vestuário, uma parte vai directamente para a distribuição (têxteis-lar) e outra é utilizada por outras indústrias (têxteis técnicos e artigos de revestimento) [23].

Segundo os dados de 2011 a indústria têxtil e de vestuário portuguesa representam 11% do total das exportações portuguesas, 22% do emprego, 8% do volume de negócios e 7% da produção da indústria transformadora nacional [24].

1.1.2 O Processo Produtivo [22-25]

A cadeia produtiva da Indústria Têxtil e do Vestuário é composta por várias fases que, pela forma como se inter-relacionam, dão origem a uma cadeia bastante linear. O processo inicia-se com a fiação (fornecedores e produtores de matéria-prima fibras naturais, artificiais e sintéticas processadas nas indústrias química, agrícola e petroquímica), passa pelas fases intermédias de tecelagem e acabamentos, surgindo como último elo da cadeia (mais próximo do consumidor), a indústria de confecções e vestuário (a jusante a distribuição) [22].

A fiação diz respeito à preparação de fibras necessárias à produção de fios naturais, artificiais ou sintéticos. As fibras naturais são obtidas pela transformação de produtos de origem natural (seda ou lã), mineral (amianto) e vegetal (algodão, linho, juta). As fibras artificiais são obtidas por intermédio da celulose natural e as sintéticas resultam de subprodutos do petróleo. Entre as sintéticas podem mencionar-se o poliéster, poliamida (nylon), acrílico, elastano (lycra) e propileno; entre as artificiais inclui-se o acetato e viscose. Os produtos transformados nesta fase constituem a matéria-prima da fase que se segue, a tecelagem. Na tecelagem os tecidos resultam de processos técnicos distintos, que são a tecelagem de tecidos planos, a malharia e a tecnologia de não tecidos [22]. Estas duas etapas ocorrem a seco e em função disso não apresentam produção de efluentes líquidos [24].

Na etapa seguinte o substrato têxtil é tratado com o objectivo de adquirir características como cor, toque e estabilidade dimensional. Esta etapa é dividida em: tratamento prévio, (onde se eliminam as impurezas da fibra e melhora a estrutura do substrato têxtil para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento), tingimento (onde os substratos são coloridos com corantes naturais ou sintéticos), estamparia (onde é aplicado um motivo colorido sobre o têxtil já tratado), acabamento (conjunto de operações que conferem as características que se deseja ao substrato como, brilho, toque, estabilidade dimensional e outros acabamentos especiais como anti-ruga, impermeabilidade e anti-chama) [25].

É nestas etapas que se geram grandes quantidades de efluentes líquidos. No tratamento prévio o tecido passa por uma lavagem, no qual o efluente resultante não volta ao ciclo tendo de passar por tratamento antes de ser reutilizada. No tingimento a água é bastante importante para fixar o corante na fibra. Do tingimento resultam grandes quantidades de efluente que não pode ser reaproveitado devido à sua forte coloração [25].

Aproximadamente 12% de corantes sintéticos são perdidos anualmente durante a fabricação e em processos de tingimento, sendo que nesse caso, 20% da cor resultante é deixada no ambiente após as estações de tratamento de efluentes [27].

O crescente aumento do custo da água tratada, bem como critérios cada vez mais rigorosos de descarga de efluentes nos meios aquáticos tem incentivado cada vez mais o reaproveitamento da água industrial. Uma forma de reduzir o consumo de água na

indústria é a recuperação através da recirculação de água de sectores em que estas podem ser reaproveitadas em outros sectores da fábrica [28].

1.1.3 Água da indústria têxtil

Segundo o Dec.Lei 236/98, os efluentes têxteis classificam-se como Águas Residuais Industriais (definidas como todas as águas residuais provenientes de qualquer tipo de actividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais) [29].

Os efluentes têxteis são altamente coloridos devido à presença de corantes provenientes da fase de tingimento, possuem altas concentrações de sólidos dissolvidos e são altamente recalcitrantes [30]. Os corantes contidos nestes efluentes passam para os meios aquáticos, onde as indústrias efectuem as suas descargas, porque não se fixam na fibra [31].

Em média cerca de 200 a 400L de água são consumidos para cada tonelada de tecido processado no entanto a quantidade gasta depende muito do tipo de fibra que está a ser processada [32]. O consumo de água é muito relevante numa tinturaria. Verifica-se que a operação de lavagem utiliza cerca de 60,4% de toda a água utilizada na fábrica [33].

Como já referimos, os efluentes gerados pela indústria têxtil são muito diversos dependendo das operações realizadas, fundamentalmente função das fibras trabalhadas. No entanto, é possível definir um conjunto de propriedades gerais para estas águas residuais [32]:

- Caudais variáveis ao longo do dia e do ano,
- Cargas poluentes variáveis ao longo do dia e do ano,
- Baixos teores de sólidos suspensos,
- Contaminação, sobretudo na forma solúvel,
- Coloração forte,
- Carga orgânica elevada,
- pH alcalino na indústria algodoeira ou ácido na indústria de lanifícios,

- Ausência ou baixos teores de produtos tóxicos,
- Baixos teores de nutrientes e em particular de azoto,
- Ausência de microrganismos patogénicos dissolvidos na água.

Os corantes dissolvidos na água são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis mesmo quando presente em muito baixas concentrações (1ppm, ie 1mgL^{-1}), tal facto deve-se a possuírem coeficientes de extinção molar muito elevados. Esta característica apresenta vantagens e desvantagens, porque se uma pequena quantidade lançada no meio aquático pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, ela pode também ser facilmente detectada pelo público em geral e pelas autoridades que controlam os factores ambientais [26]. Sendo uma fonte de poluição fácil de identificar, podemos afirmar que não sendo um assunto resolvido é pelo menos considerado já à alguns anos um tipo de efluente que precisa de tratamento.

Os corantes usados no tingimento das fibras têxteis são difíceis de tratar devido à sua origem sintética. Os corantes possuem geralmente, estruturas moleculares aromáticas complexas, que no processo de síntese podem envolver, até 5000 reacções intermediárias. Estas estruturas são constituídas para resistir a sabão, água, luz, agentes oxidantes e suor, sendo por isso muito estáveis e pouco biodegradáveis [34], e resistindo nomeadamente aos tratamentos biológicos a que tipicamente são sujeitos os efluentes.

A descarga de efluentes industriais, em meio hídrico ou no solo, está sujeita ao cumprimento de determinados requisitos, fixados tendo em atenção (mas não só) os Valores Limite de Emissão estabelecidos no Decreto-Lei nº 236/98 [29]. A cor do efluente descarregado, por exemplo, não deve ser visível após diluição 1:20. Quando a descarga é feita para sistemas públicos de saneamento, a respectiva entidade gestora tem autoridade para aprovar e fixar as condições de descarga das águas residuais industriais [1].

1.1.4 Tecnologias de Remoção de Cor

Existem já várias tecnologias usadas para a remoção da cor. Indicam-se em seguida algumas delas bem como as condicionantes do seu uso:

- Adsorção em carvão activado: método lento, pouco económico, efectivo principalmente para volumes de pequena escala [26].

- Coagulação e/ou floculação (efeito sobre corantes reactivos) [35] O método pode efectivamente remover a coloração de efluentes tratados logo na fonte de saída, ou seja, antes da descarga nos reservatórios em níveis permitidos. O resultado depende do tipo de corante a ser removido, composição, concentração e fluxo de produção. Entretanto, para se obter uma alta eficiência da técnica normalmente utiliza-se um excesso de polieletrólito ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, amônia, etc.), que por sua vez irá acrescentar um resíduo potencial no efluente.

- Osmose Inversa, nanofiltração: permite o tratamento de grandes volumes, de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto e a limpeza das membranas é problemática [35].

- Tecnologias de oxidação química, incluindo o reagente Fenton com H_2O_2 , uso de radiação UV, POAs. Baseiam-se principalmente na reacção oxidativa pelo cloro ou ozono. As técnicas de destruição baseadas no uso de ozono apresentam maior eficácia do que aquelas com cloro, que são insatisfatórias para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos), além de apresentarem a vantagem adicional de não produzir iões inorgânicos, como no tratamento com cloro. O método é baseado na remoção da cor do efluente através da clivagem das moléculas do corante em processo catalítico ou radiação ultravioleta. Tais técnicas podem ser usadas em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápidas, porém apresentam um alto custo [8 – 19, 35].

- Electrólise: degradação da molécula é realizada electroquimicamente através de potencial ou corrente controlada, ou através de reagentes secundários gerados electroliticamente. Implica alto gasto com a energia usada, além da produção de reacções paralelas, tais como cloro, radicais hidroxilo e outras reacções indesejáveis, o que tem diminuído a potencialidade do método [35].

- Oxidação bioquímica. A possibilidade de desenvolvimento de culturas de microrganismos do género *Pseudomonas*, após longo período de adaptação, tem mostrado a capacidade de mineralização de alguns tipos de corantes selecionados. Alguns trabalhos têm demonstrado que a combinação de reacção de degradação seguida de métodos de adsorção pode aumentar o sucesso da técnica [5, 34, 35].

Entretanto, alguns autores têm demonstrado que os métodos de degradação destes produtos via oxidação química ou electroquímica poderiam ser melhor aproveitados

através de investimento em novos estudos visando apenas a geração de metabólicos com características menos tóxicas e que já possam ser sujeitos a tratamento biológico em vez de tentar a degradação completa, diminuindo assim o custo do tratamento [5,8].

1.1.5 Efeitos dos Efluentes Têxteis nas Águas

Os efluentes têxteis, sem tratamento, podem provocar a morte da fauna e flora aquáticas, assim como a interferência nos processos de fotossíntese dos cursos de água onde forem rejeitados. A poluição dos corpos da água por corantes afecta os ciclos biológicos, principalmente os processos de fotossíntese [36]. Os riscos para a saúde humana variam em função do tipo, forma e do tempo de exposição ao corante, podendo causar dermatites e problemas respiratórios e, em casos de intoxicação crónica, podem ter efeitos carcinogénicos e mutagénicos. Os efeitos carcinogénicos dos corantes podem ser potencializados pela biotransformação, isto é, pela acção de microrganismos produzindo substâncias de maior efeito carcinogénico, tais como aminas, toluidinas, benzidinas, entre outras, reforçando a importância de um tratamento adequado dos efluentes [37].

Ensaio ecotoxicológicos realizados, demonstraram que os efluentes da indústria têxtil afectam significativamente o crescimento das micro-algas [38,39], tendo sido reportadas mudanças na diversidade e quantidade de macroinvertebrados bentónicos no meio aquático que recebe o efluente. Os resultados obtidos neste estudo confirmam que existem alterações no habitat, na qualidade da água e características bióticas a jusante do local onde a descarga foi realizada. A temperatura, turvação, amónia, CQO e CBO₅ mostram as maiores alterações nas características físico-químicas do meio aquático. As actividades industriais de dragagem e limpeza, aumentam a velocidade da água, diminuindo assim a deposição dos sedimentos. Estes factores contribuíram para o declínio do número de espécies a jusante e para a abundância de hidrófitas, particularmente plantas flutuantes [40].

Os dados disponíveis de toxicidade para peixes, mostram que 98% dos corantes apresentam um LC₅₀ (Letal Concentration) superior a 1 mgL⁻¹ e que desses, 59% têm um LC₅₀ superior a 100mgL⁻¹. Alguns autores investigaram também o efeito de corantes em bactérias de águas residuais para determinar se estes afectam negativamente os processos biológicos. De mais de 200 corantes testados pela ETAD (Ecological and

Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures), apenas 18 mostraram inibição na respiração da biomassa. Mesmo não havendo clara evidência de que os corantes encontrados nos cursos de água sejam tóxicos para os peixes e outras formas de vida, existem dados que indicam que as cores fortes nos meios aquáticos reduzem a penetração da luz nos cursos de água, afectando profundamente o crescimento de plantas e outras formas de vida [5].

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos para a saúde humana estão relacionados com o modo e o tempo de exposição, i.e., ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias. Têm sido feitos estudos biocinéticos que mostram, que os corantes azo solúveis em água, se oralmente administrados são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis [41].

1.2 Corantes e Pigmentos

Os corantes possuem cor porque absorvem luz na zona espectral do visível (400-700nm). Tal absorção deve-se a possuírem pelo menos um grupo cromóforo com ligações alternadas, duplas e simples na sua estrutura. Este tipo de estrutura além de responsável pela cor é também a força estabilizadora destes compostos [2, 42].

Corantes e pigmentos são substâncias que conferem cor a um material. Corante é o termo frequentemente utilizado tanto para corantes como para pigmentos. A principal diferença entre corantes e pigmentos está na sua solubilidade. O corante é solúvel em água e o material a ser tingido pode ser imerso na sua solução, quando o material absorve a tinta e seca, desenvolve-se uma cor. Os pigmentos, geralmente, não são solúveis em água, óleo ou outros solventes comuns. Para serem aplicados na fibra, são primeiramente moídos num pó fino e bem misturados com um líquido, o qual se designa de agente de dispersão ou de veículo. A mistura pigmento-agente de dispersão é então espalhada sobre o material a ser colorido. Após a secagem do agente de dispersão, o pigmento é mantido no lugar sobre o material. Na maioria dos casos os corante são usados para colorir têxteis e papel, enquanto que os pigmentos são mais utilizados para conferir cor a tintas, cosméticos e plásticos [43].

1.2.1 Corantes Naturais e Sintéticos

Muitos corantes podem ser obtidos a partir de fontes naturais, como plantas, animais e minerais. De fato, os seres humanos conhecem os corantes naturais e têm-nos usado, desde os primórdios da civilização. Vermelho de óxido de ferro, por exemplo, tem sido muito utilizado para decorar o corpo humano. Alguns corantes naturais são difíceis de obter, ou difíceis de usar [44, 45].

A revolução na história dos corantes ocorreu em 1856, quando o químico Inglês William Henry Perkin (1838-1907) descobriu, por acaso, uma maneira de fabricar um corante em laboratório. Perkin tentava preparar a anilina, (Figura 3a), mas a sua experiência resultou no isolamento de um corante hidrossolúvel, em forma de precipitado, que quando extraído com álcool produziu uma substância com uma cor purpura intensa ao qual chamou Mauveína, ie, cor de malva (Figura 3b). A descoberta de Perkin mostrou assim que os corantes e pigmentos poderiam ser produzidos sinteticamente e que não era necessário procurar produtos naturais para usar. Hoje em dia esses produtos são mais fáceis e menos dispendiosos de fazer do que os produtos naturais. Além disso, as cores são mais consistente de lote para lote do que as amostras de vários corantes naturais [44, 45].

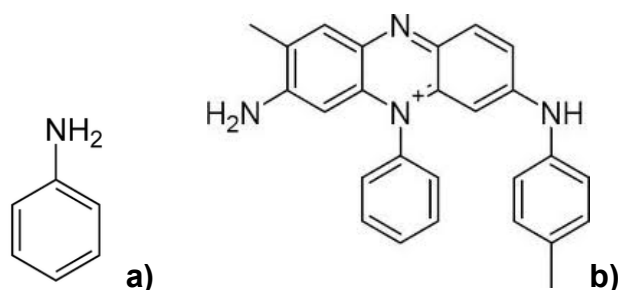


Figura 3 - Estruturas do corante sintetizado por William Perkin: **a)** Anilina, **b)** Mauveína [45]

1.2.2 Classificação de corantes [35]

Os corantes podem ser classificados segundo a sua estrutura química ou o método pelo qual são fixados na fibra têxtil [46-49].

De acordo com a estrutura química os corantes podem ser classificados como [35, 46-49]:

Corantes azóicos - Possuem um grupo $-N=N-$, quando ligados a moléculas distinguem-se como monoazo, diazo e poliazo. A fabricação destes compostos baseia-se na diazotização e condensação, oferecendo uma gama de possibilidades para diversas ligações [50]. Representam o principal grupo de corantes comercializados. São compostos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.

Corantes indigóides - com a dupla ligação $>C=C<$, derivados de duas reacções, a primeira consiste na reacção da anilina com o ácido monocloroacético, resultando na fenilglicina, e a segunda reacção de condensação. O resultado destas etapas culmina na oxidação final que dá origem ao índigo blue, principal produto utilizado na fabricação do *Blue jeans* [51].

Corantes antraquinónicos - possuem o grupo cromóforo carbonilo $>C=O$ sobre o grupo quinónico. Esta classe é extremamente resistente à degradação devido as suas estruturas aromáticas fundidas.

Segundo o método de fixação temos os seguintes tipos de corantes [35]:

Corantes Reactivos – que contêm um grupo electrofílico que forma ligações covalentes com grupos hidroxilo das fibras, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (ie, reagem directamente com a fibra). Existem vários tipos de corantes reactivos, mas os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinilo e sulfatoestilsulfonilo como grupos reactivos. Este tipo de corantes apresenta ligações covalentes, o que confere maior estabilidade na cor do tecido tingido.

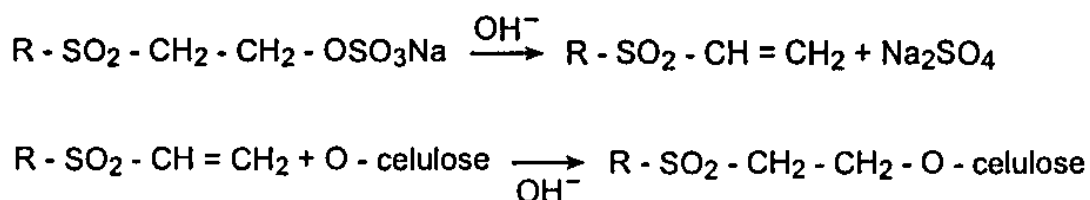


Figura 4 - Processo de tingimento do algodão com o corante sulfatoetilsufona.

Corantes Directos – São compostos solúveis em água que tingem as fibras através de ligações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de

electrólitos e pela configuração plana da molécula do corante. Esta classe é constituída por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem deste tipo de corantes é o alto grau de consumo durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nos efluentes.

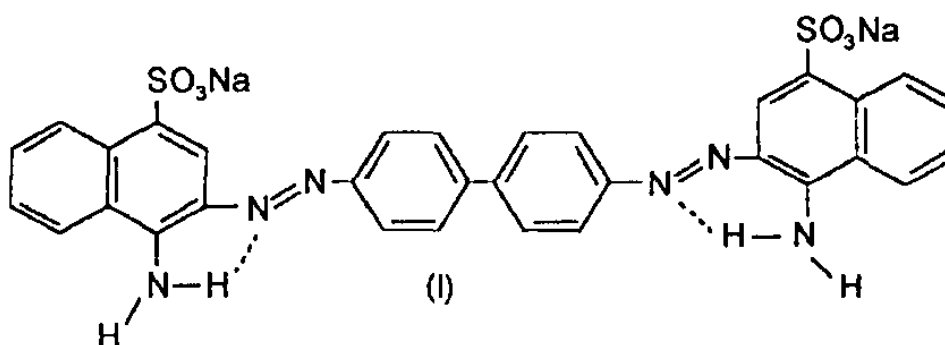


Figura 5 - Exemplo de corante directo (vermelho congo) contendo grupos diazo como grupo cromóforo.

Corantes Ácidos – grupo de corantes aniónicos portadores de um a três grupos sulfónicos, que tornam o corante solúvel em água, têm grande importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas e em fibras de poliamida sintética.

Corantes à Cuba – Baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Durante o processo de tingimento são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-os num composto solúvel (forma leuco, ver Figura 6). A consequente exposição ao ar e outros regenera a sua forma original sobre a fibra.

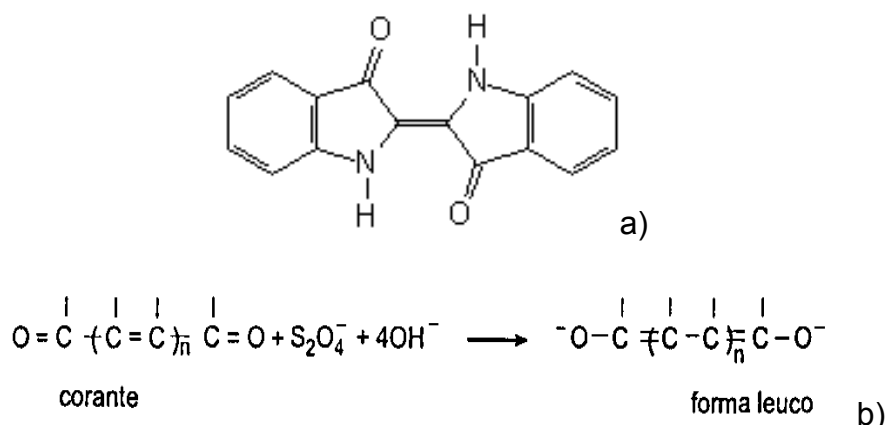


Figura 6 - a) Estrutura química do Índigo Blue. b) Exemplo do processo de redução do corante à cuba com ditionito de sódio.

Corantes de enxofre – classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água.

Corantes dispersivos – são aplicados na forma de dispersões aquosas ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras. Durante o processo de tingimento o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. Os corantes dispersos apresentam limitações importantes - frequentemente não apresentam resistência à lavagem (*fastness*), tendem a sublimar e estão sujeitos a desaparecer com NO_2 ou ozono atmosférico, uma condição conhecida como *branqueamento gasoso*.

Corantes pré-metalizados – caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.

Corantes branqueadores – no estado bruto, as fibras têxteis, por serem compostas de materiais orgânicos, apresentam uma cor amarelada por absorver luz na faixa de baixo comprimento de onda; para diminuir esta tonalidade são utilizados corantes branqueadores (designados por **branqueadores ópticos**). Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino ($-N=CH-$) ou etilénicos ($-CH=CH-$) aliados a sistemas benzénicos e etc.

1.2.3 Nomenclatura de Corantes

Com o aparecimento dos corantes sintéticos a nomenclatura começou a complicar-se; hoje em dia os nomes comerciais dos inúmeros corantes existentes encontram-se sistematizados no *Colour Index* [52, 53].

O *Colour Index*, cujo sistema de classificação é adoptado internacionalmente, classifica os corantes de dois modos diferentes fazendo-lhes corresponder, primeiro, um Nome Genérico, baseado nas características da sua aplicação (relacionado com os seus grupos auxiliares) e depois um Número de Constituição, de acordo com a sua estrutura química (quando conhecida), ou seja, em função do seu grupo cromóforo [52].

1.2.4 Fixação do Corante nas Fibras [35]

A fixação do corante às fibras pode envolver 4 tipos de ligações: iónicas, Van der Waals, covalentes e de hidrogénio [35].

Ligações iónicas – são tingimentos que envolvem ligações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iónica da molécula do corante ou vice-versa, como mostra a Figura 7.

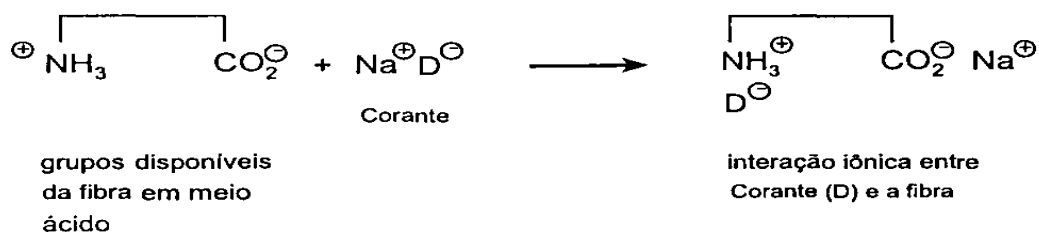


Figura 7 - Ligação iónica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra de lã.

Ligações de Van der Waals – baseiam-se na interacção da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal forma que as moléculas do corante são presas firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. A estrutura da molécula tem influencia sobre este tipo de ligação quanto mais linear e/ou achatada for mais esta se aproxima da molécula da fibra.

Ligações covalentes – provêm de uma ligação covalente entre a molécula do corante, que contem o grupo reactivo (grupo electrolítico) e resíduos nucleofílicos da fibra, como se pode ver na figura 8.

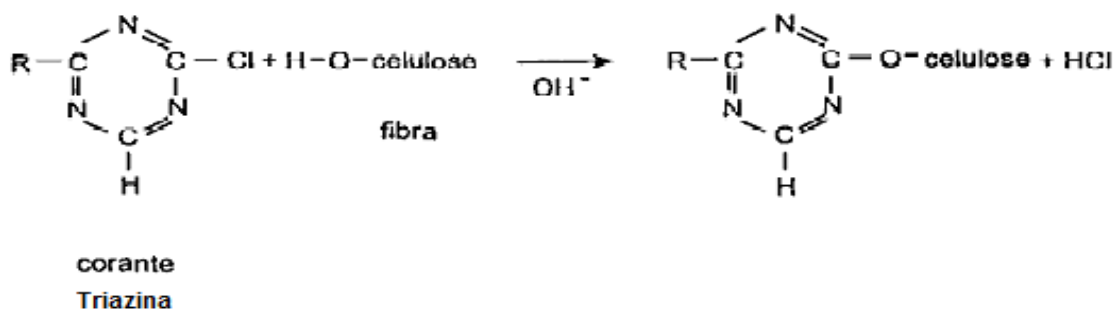


Figura 8 - Exemplo de uma ligação covalente entre o corante (triazina) e os grupos hidroxilo presentes na fibra da celulose.

Ligações de Hidrogénio – Baseiam-se na ligação de átomos de hidrogénio covalentemente ligados no corante e pares de electrões livres de átomos dadores presentes na fibra.

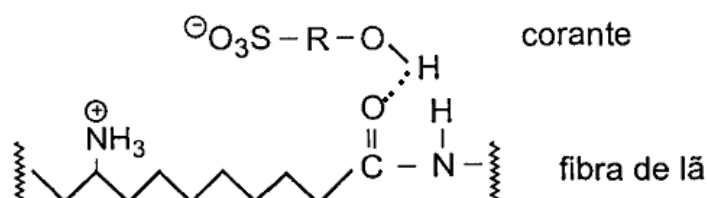


Figura 9 - Ligação de Hidrogénio entre o corante e os grupos hidroxilo da fibra de lã.

1.2.5 Corantes Azo

Os corantes azo representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis [54-55]. Uma vez aplicados nas fibras formam uma ligação química bastante estável, conferindo grande solidez à lavagem do produto obtido. Existem, ainda, outros grupos reactivos pertencentes a este tipo de corante, destacando-se a vinilsulfona, tricloropirimidina, dicloroquinoxalina e o difluorcloropirimidina [56].

Existem, como referido anteriormente, vários tipos de corantes e vários grupos cromóforos que são utilizados nas suas sínteses. O grupo mais representativo é o grupo que pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por possuírem 1 ou mais grupos cromóforo do tipo (N=N) ligados a sistemas aromáticos [57].

Os compostos monoazo (Figura 10a), contêm apenas 1 grupo azo, são insaturados e possuem fórmula geral A-N=N-B, onde A e B são sistemas insaturados cíclicos ou acíclicos conjugados ao grupo azo. Na ausência de grupos dadores de electrões, estes compostos são pouco coloridos, e a banda de absorção no visível é atribuída à transição de baixa intensidade do grupo azo. Se um grupo dador de electrões é introduzido no ramal A ou B, uma banda de absorção de alta intensidade é produzida, normalmente na região do visível, que é normalmente associada à transferência de densidade electrónica do grupo dador através de todo o cromóforo. Entretanto, para produzir a máxima intensidade de transição, normalmente alocam-se todos os grupos dadores de electrões

no resíduo A, e todos os grupos receptores de electrões, se houverem, no resíduo B. Entretanto, esta não é uma regra geral, e ocorrem exceções [58].

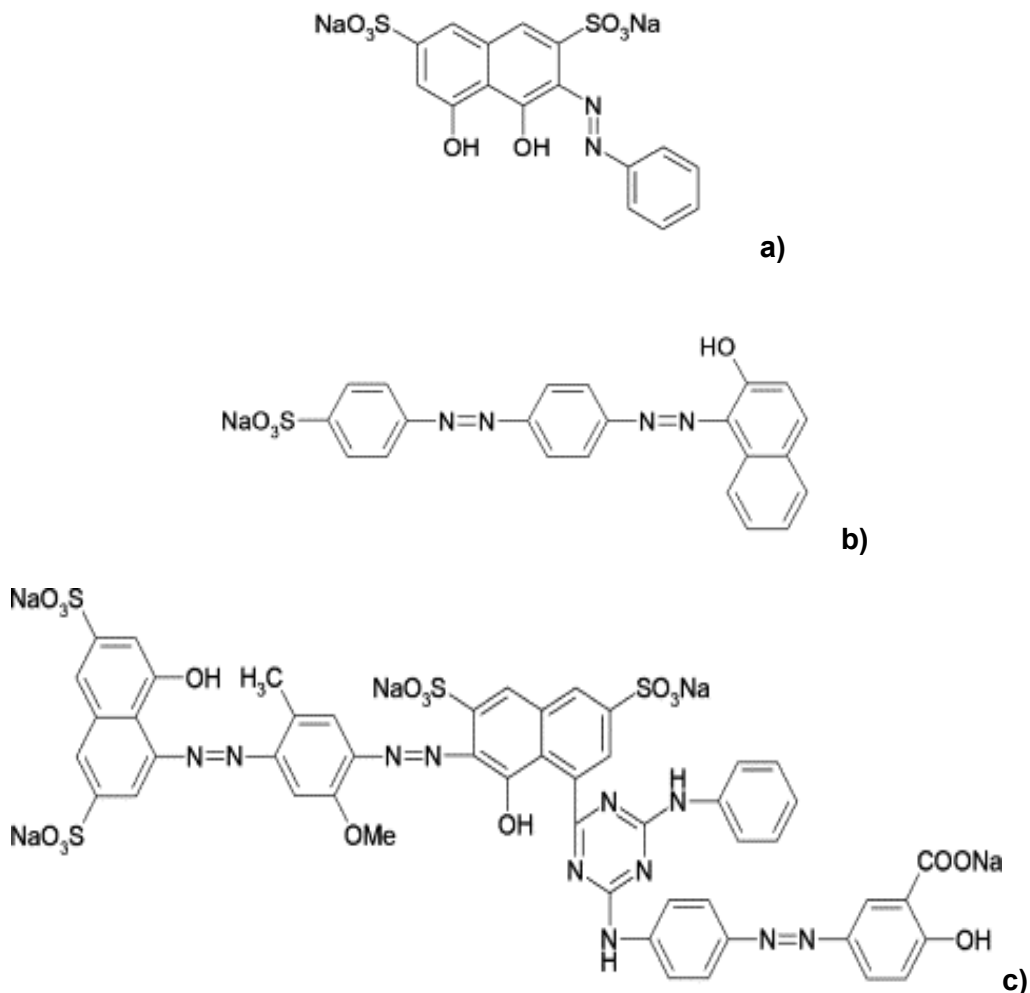


Figura 10 - Estrutura química característica de um corante: **a)** monoazo, **b)** diazo, **c)** triazo [59]

Corantes azo contendo dois grupos azo são chamados de compostos diazo (Figura 10b), e os que contêm três grupos azo são conhecidos como triazo (Figura 10c) [34, 59].

Estes corantes são a classe mais importante em termos de promoção da cor. São bastante versáteis porque são facilmente sintetizados, e quase todas as aminas aromáticas diazotizadas podem ser acopladas com qualquer sistema nucleofílico insaturado para dar origem a um produto azo colorido [58].

Para tingimento da fibra, a molécula de corante pode ser dividida em duas partes principais, o grupo crómoforo e a estrutura responsável pela fixação [57].

Se o composto resultante contiver uma amina primária, esta também pode ser diazotizada e acoplada, fornecendo um sistema de maior conjugação. Estendendo a conjugação, ou adicionando sistemas cíclicos maiores ou diferentes grupos doadores de electrões [58].

UM exemplo clássico de corantes azo, muito utilizado em química como indicador de pH, é o alaranjado de metilo [58]:

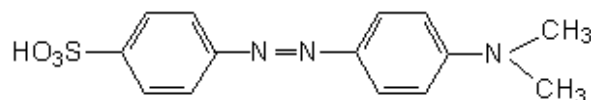


Figura 11 - Estrutura química do Alaranjado de metilo.

A síntese de corantes azo requer a diazotização de uma amina aromática para ser acoplada a uma amina ou fenol. Os corantes fixam-se, às fibras que possuem grupos hidroxilo, por pontes de hidrogênio. Quando o composto é um diazo, a distância entre os grupos azo deve ser igual, ou muito próxima, a de dois grupos hidroxilo na fibra para que o tingimento seja satisfatório. Existe ainda o tingimento *in grain*, onde primeiramente o tecido é imerso num banho contendo o sal de diazónio em seguida noutro, contendo o composto aromático nucleofílico ativado. Assim, o corante azo é formado diretamente dentro das fibras dos tecidos [58, 59].

1.3 Processos Oxidativos Avançados

Os métodos de oxidação química utilizados para remediar substâncias altamente resistentes à degradação biológica designam-se de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs foram definidos por Glaze como processos que envolvem a produção de espécies transientes de elevado poder oxidante, do qual se destaca o radical hidroxilo (OH^\bullet) que apresenta alto poder oxidante ($E^\circ_{\text{OH}^\bullet/\text{OH}^-} = +2,8\text{V}$, 25°C) [8, 60]; e baixa selectividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos [61]; a inespecificidade destes processos viabiliza a degradação de substratos de qualquer natureza química [8, 61, 62, 63]. O desenvolvimento destes processos, deveu-se em grande parte, à incapacidade dos processos convencionais de decompor contaminantes persistentes e às desvantagens

apresentadas pelos processos convencionais, tais como, a formação de subprodutos e custos elevados [63, 64].

Embora a oxidação possa ser total, frequentemente uma oxidação parcial é suficiente para diminuir a toxicidade dos intermediários e permitir a degradação biológica do possibilitando já o seu tratamento convencional final. A oxidação completa leva à mineralização, ie, formação de CO_2 , H_2O e iões inorgânicos [8, 12, 13, 14, 16, 61, 63, 64].

Estes processos conseguem remediar todos os diferentes tipos de poluentes orgânicos em meio líquido, gasoso ou sólido, razão pela qual os POAs são usados na remediação de águas contaminadas, efluentes líquidos ou gasosos, e também sobre o tratamento de diferentes resíduos perigosos, nomeadamente de solos contaminados, descontaminação do ar, etc. [8, 13, 61, 63, 64].

Os radicais hidroxilo são espécies altamente reactivas que são capazes de atacar e destruir as moléculas orgânicas mais persistentes, que não são oxidados pelos oxidantes como o ozono, oxigénio ou cloro. A Tabela 1 mostra o potencial de oxidação do radical hidroxilo e compara-o com outros oxidantes utilizados na oxidação química [8].

Tabela 1 - Potenciais de oxidação dos agentes oxidantes mais conhecidos.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxilo	2,80
Oxigénio atómico	2,42
Ozono	2,08
Peróxido de Hidrogénio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigénio molecular	1,23

Uma vez produzidos, os radicais hidroxilo, atacam os compostos orgânicos. Este ataque pode ocorrer segundo 4 mecanismos, consoante a estrutura do contaminante orgânico [8, 64]:

1. Remoção de Hidrogénio;

2. Adição (ou substituição) electrofílica de radicais hidroxilo a ligações insaturadas carbono-carbono ou a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticas;
3. Transferência de electrão;
4. Interação entre radicais.

As reacções de oxidação que levam à mineralização das substâncias orgânicas e subsequentes produtos da reacção, estão representadas nas equações 1 a 5. O radical hidroxilo reage com todas as substâncias orgânicas, principalmente por abstracção de hidrogénio, gerando radicais e água (Equação 1):



A abstracção de hidrogénio produz radicais orgânicos capazes de reagir com o oxigénio molecular e dar origem a radicais peróxido (Equação 2).



Podem também ocorrer adições electrofílicas,



Reacções de transferência de electrões,



Reacções entre radicais, em que um radical hidroxilo reage com outro radical hidroxilo, ou com outro radical que pode ser diferente, combinando-se de forma a dar origem a um produto estável,



O radical hidroxilo é caracterizado por, realizar um ataque não selectivo (o que é uma característica extremamente útil para um oxidante a ser usado em remediação ambiental), possuir várias vias possíveis para a sua produção e pelo facto de que todas as reacções ocorrem à temperatura e pressão normais [8].

A oxidação de compostos orgânicos pode ser caracterizada pela extensão da degradação dos produtos finais da degradação [64]:

- Degradação Primária – alteração da estrutura do composto inicial;

- Degradação aceitável – alteração da estrutura do composto inicial até à redução da toxicidade;
- Degradação definitiva – conversão do carbono orgânico a CO_2 ;
- Degradação inaceitável – alteração da estrutura do composto original resultando num aumento da toxicidade.

1.3.1 Semicondutores

Semicondutores são materiais que conduzem electricidade, com menos eficiência que os metais e mais facilmente do que os isolantes. Geralmente, o tipo de condutividade é determinado pela presença de impurezas intencionais ou não (dopantes). Se a condução é devida a espécies carregadas negativamente (electrões) o semiconductor é de tipo-n. Se a condução é devida a espécies carregadas positivamente é denominado tipo-p [8, 13, 64-66].

As orbitais moleculares dos semicondutores podem ser representadas por uma estrutura de bandas. As bandas de interesse para a fotocatalise heterogénea são: a banda de energia mais alta ocupada (a banda de valência, BV) e a banda de menor energia vazia (a banda de condução, BC); as duas bandas estão separadas por uma diferença de energia chamada de energia do iato ou de *band gap* (E_{bg}) [8].

Esta estrutura electrónica típica de semicondutores permite-lhes que possam agir como fotossensibilizadores em processos de oxidação induzidos. O mecanismo de acção na fotocatalise pode ser visualizado na Figura 13 [8].

O semiconductor ideal para ser usado como fotocatalisador deve ser, capaz de absorver a radiação ultravioleta e visível, ser fotoestável e biológica e quimicamente inerte, possuir um nível energético de band gap adequado para radiação UV ou visível. TiO_2 , CdS, ZnO são os fotocatalisadores com estas características, mais estudados [8].

O TiO_2 tem um alto poder oxidante, de 3,2 eV, sendo activado apenas por radiação abaixo de 380 nm. É composto por três formas de cristais: anatase (Figura 12a), rutilo (Figura 12b) e brookite. A anatase é a forma activa e a mais utilizada em fotocatalise, devido à sua elevada área superficial e estrutura cristalina que promove a separação das cargas, impedindo a recombinação do par lacuna/electrão. A composição do TiO_2 varia muito conforme o fornecedor. Como tal utiliza-se o TiO_2 P25 da Degussa, que apresenta

uma pureza de 99,5% (70:30 anatase: rutilo), e que é considerado um TiO_2 padrão e que tem apresentado as mais altas eficiências de fotodegradação [8,63].

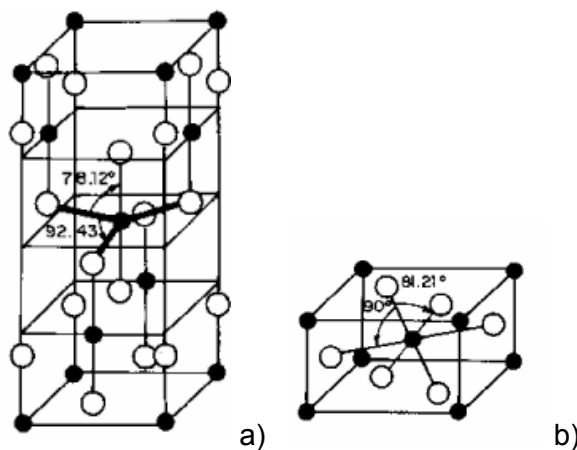


Figura 12 - a) Rutilo, b) Anatase [56]

Pequenas partículas de TiO_2 agem de forma a oxidar moléculas adsorvidas, na presença de luz ultravioleta. O semiconductor, TiO_2 produz radicais hidroxilo que atacam rapidamente, de forma não selectiva as moléculas orgânicas recalcitrantes. O tamanho da partícula de TiO_2 pode variar entre 5 e 50nm. A absorção de luz UV produz um par lacuna-electrão na partícula do TiO_2 . Estas partículas são semicondutores do tipo-n [8].

Muitos investigadores têm constatado que a adopção da fotocatalise com TiO_2 nas sequências de tratamento de água deve recorrer à forma imobilizada num substrato inerte [67]. Este método pode ser mais prático, uma vez que a imobilização do TiO_2 elimina a necessidade de pós-tratamento adicional, nomeadamente a remoção das partículas do catalisador. Este aspecto é muito importante, pois estudos recentes evidenciaram preocupações acerca da possível toxicidade de nanopartículas residuais [68]. Existem diversos estudos que descrevem os efeitos adversos oriundos da exposição às nanopartículas de TiO_2 , tais como citotoxicidade, tumores, inflamações, reacções alérgicas, efisema pulmonar, entre outros [69]. No entanto, os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados com os imobilizados devido à grande difusão das partículas na solução, o que ocasiona a diminuição da resistência à transferência de massa entre os radicais OH^\bullet e os compostos orgânicos a degradar [68, 70]. Neste caso, um aumento da massa do catalisador causa o aumento da taxa de fotomineralização até um valor limite. Acima deste, o excesso de catalisador pode ocasionar a aglomeração das partículas e consequentemente a turvação do meio, bloqueando a passagem de luz [71].

1.3.2 Fotocatálise

Os Processos Oxidativos Avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (consoante o estado em que o semicondutor se encontra), ou sob a forma como os radicais hidroxilo são formados (mediante ausência ou presença de radiação). Os processos que recorrem a catalisadores sólidos são denominados heterogêneos enquanto que os restantes são homogêneos. Na tabela 2 estão descritos os principais sistemas de fotocatálise [8,64].

Tabela 2 - Sistemas de Fotocatálise com e sem irradiação.

Sistemas de Fotocatálise	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de Electrões Ultra-Sons H ₂ O ₂ /US UV/US Foto-Fenton	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /HO ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Electro-Fenton

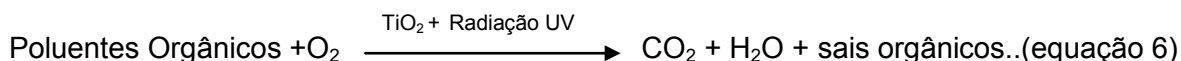
1.3.3 Fotocatálise Heterogénea

A fotocatálise heterogénea baseia-se na oxidação química de compostos em solução, mediada por um semicondutor sólido activado por radiação UV (que neste estudo é fornecida por uma lâmpada vapor mercúrio de 125W) [54, 55, 72]. Em geral, utiliza-se TiO₂, devido à sua alta fotoactividade, estabilidade e baixo custo, quando comparado com os demais semicondutores disponíveis [8, 13, 64, 70, 72].

Este sistema surgiu em 1972 quando Fujishima e Honda, descobriram a divisão fotoquímica da água em hidrogénio e oxigénio por meio do TiO₂ [26]. Ollis e colaboradores, em 1983 e 1984, foram os primeiros a implementar a fotocatálise como método de purificação da água, realizando ensaios para a fotomineralização de hidrocarbonetos halogenados [71]. Desde então, têm sido publicados inúmeros estudos

que descrevem a eficiência do processo na destruição de diversas classes de compostos em solução [8, 63, 71-76] ou no ar [65], passando pela degradação de cianotoxinas [66, 68]. O termo fotocatalise provém da combinação das palavras fotoquímica e catálise, implicando assim o recurso a uma fonte luminosa e a um catalisador para provocar ou acelerar uma reacção química.

O processo de fotocatalise heterogénea degrada completamente muitos dos compostos orgânicos tóxicos presentes em águas residuais conduzindo à sua mineralização em dióxido de carbono e água como se pode verificar através da equação 6 [8, 13, 64, 75]:

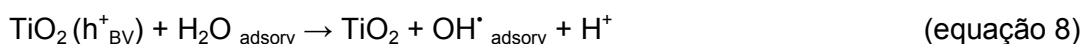


A irradiação do semiconductor promove-o a um estado excitado, no qual um electrão da banda de valência (BV) passa para a banda de condução (BC) formando um par lacuna-electrão (h^+/e^-) (Equação 7).



Quando o semiconductor é irradiado e absorve fotões com energia igual ou superior ao seu *bandgap*, um electrão (e^-) é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna positiva (h^+) na banda de valência, conforme ilustrado na Figura 13.

O carácter oxidante da lacuna da BV gera radicais hidroxilo pela oxidação de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semiconductor (mecanismo indirecto) (Equação 8) e também é capaz de oxidar directamente moléculas orgânicas via lacuna fotogerada (Equação 9).



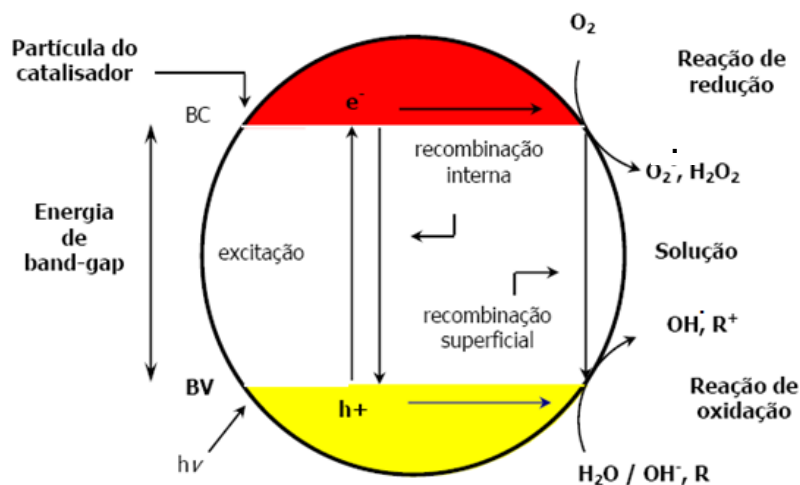


Figura 13 - Sistema de activação do TiO_2 .

O oxigénio dissolvido funciona como receptor de electrões na BC formando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que, subsequentemente geram H_2O_2 (Equações 10 a 12) e impedem a recombinação do par electrão-lacuna (Equação 13) [8, 13, 64, 75]:



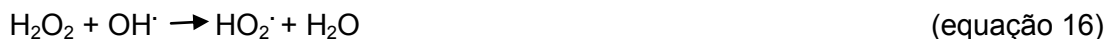
O peróxido de hidrogénio também actua como receptor de electrões e sua adição ao processo é mais vantajoso porque, além de evitar o arraste de compostos voláteis, ainda torna o processo mais eficiente pela formação de radicais hidroxilo adicionais, quando combinado com $\text{TiO}_2 (e^-)$ (Equação 14) [8, 64, 71, 75]



O H_2O_2 em conjunto com a radiação UV, produz dois radicais hidroxilo para cada molécula de H_2O_2 como mostra a equação 15 [8, 64, 71, 75].



O H_2O_2 pode reagir com o radical hidroxilo formado, produzindo o radical hidroperóxido (equação 16), que também reage com o H_2O_2 , formando novamente radicais hidroxilo, água e oxigénio (equação 17) [8, 64, 71, 75]



A utilização do peróxido em grandes concentrações pode fazer com que haja uma recombinação de dois radicais hidroxilo formando novamente H_2O_2 [8, 64, 71, 75].

A adição de receptores de electrões como o O_2 , H_2O_2 e O_3 na solução com TiO_2 pode aumentar o rácio da degradação de poluentes. O H_2O_2 funciona melhor como receptor de electrões do que a forma molecular de Oxigénio [76]. O H_2O_2 limita a recombinação da band gap (buraco-electrão) e aumenta a produção de radicais hidroxilo na superfície de TiO_2 [9].

Os semicondutores disponíveis (TiO_2 , ZnO , CdS), para processos de fotocatalise heterogénea apresentam bandas de absorção no UV próximo (320-400 nm) permitindo a sua activação por luz solar [8, 53-55].

Apesar da eficiência na mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem inconvenientes de ordem prática que dificultam o tratamento em larga escala, como a dificuldade de penetração da radiação no meio a tratar quando este é muito escuro e/ou pouco transparente e a separação dos catalisadores que são utilizados na forma de finas suspensões.

Para ocorrerem reacções de oxidação, a banda de valência tem que ter um potencial de oxidação mais alto que os compostos ou espécies químicas consideradas. O potencial de redução da BV para a BC para diferentes semicondutores varia +4,0 e -1,5 V, em relação ao Eléctrodo Normal de Hidrogénio (ENH), respectivamente. Uma selecção cuidadosa de fotocatalisadores permitirá que, uma grande faixa de espécies possa ser tratada através desses processos.

Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogénea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes limitações contam-se:

- necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresentam um “band gap” correspondente à região ultravioleta,
- dificuldades na penetração da radiação no meio de reacção e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e,
- dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores.

Muitos estudos tendentes a contornar os inconvenientes acima citados estão a ser realizados no momento. Dentre as várias alternativas estudadas destacam-se:

- Desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência (dopagem),
- implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados e,
- Utilização de fotocatalisadores passíveis de activação por luz solar ou de sistemas assistidos por agentes sensibilizadores [77-81].

O TiO_2 tem de ser removido depois do tratamento do efluente por oxidação. Este factor é um problema grave para a aplicação real devido ao tempo e ao custo que esta remoção acarreta. Para ultrapassar estes problemas, deve ser usado um substrato com propriedades fotocatalíticas [9].

1.3.4 Fotocatálise Homogénea

A fotocatálise homogénea consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado, encontrando-se ambos na mesma fase.

Dentro deste contexto, destacam os sistemas $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, foto-Fenton e UV/TiO_2 [8, 60, 61, 70, 72, 82 - 84].

1.3.4.1 Sistemas Baseados em Ozono

O ozono (O_3) é um poderoso agente oxidante ($E^\circ = -2,07 \text{ V}$, 25°C), que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos através de mecanismo directo ou indirecto [57].

Através da oxidação directa, a molécula de ozono pode reagir com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozono pode acontecer a átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-azoto e azoto-azoto [83].

Alguns exemplos da oxidação directa estão representados nas equações 18 a 21, onde R corresponde ao radical alquilo ou hidrogénio [68].



Indirectamente, o ozono pode reagir através da formação de espécies radicais, exemplificadas pelas equações 22 a 25. O principal radical formado é o hidroxilo, o qual apresenta a capacidade de reagir com os compostos orgânicos 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o ozono [68]



Meio alcalino, adição de peróxido de hidrogénio e incidência de radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de ocorrer a reacção indirecta, incrementando assim a formação de radicais hidroxilo nos processos com ozono [68, 83, 84].

1.3.4.2 Peroxidação Assistida por Radiação Ultravioleta

A produção de radical hidroxilo a partir de peróxido de hidrogénio e radiação UV (Sistema UV/H₂O₂) envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre

com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia ($O - O$, $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). O resultado é a produção de duas moles de radical hidroxilo por mole de fotões absorvidos, conforme apresentado na equação 26.



O processo de peroxidação assistida por radiação UV pode ter uma redução de eficiência devido a presença de “scavengers”, isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilo produzidos no processo fotocatalítico.

Este processo tem-se revelado bastante eficiente na decomposição de compostos orgânicos e fenóis. Este sistema homogéneo é de simples implementação, tendo como desvantagem a alta energia associada à decomposição do peróxido [68,84].

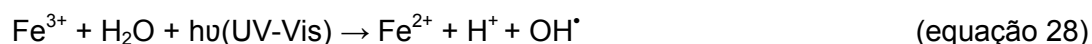
O processo UV/H_2O_2 é capaz de destruir totalmente a estrutura cromófora dos corantes azo e a extensão da degradação depende da estrutura básica da molécula e da natureza dos grupos auxiliares ligados ao núcleo aromático dos corantes [85]. Usar apenas peróxido de hidrogénio para fotodegradar um contaminante não é economicamente viável devido ao seu coeficiente de extinção que baixa a sua absorção, este facto leva a que se usem concentrações elevadas de H_2O_2 , para que sejam produzidos radicais hidroxilo suficientes. Dai o facto de se estudar a junção do H_2O_2 com outro agente oxidante, como o TiO_2 , promovendo uma melhor eficiência do uso da radiação UV [8].

1.3.4.3 Sistemas Fenton e Foto-Fenton

O Sistema Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/Vis$) corresponde a um processo físico-químico que se vale da reacção entre um sal ferroso e peróxido de hidrogénio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxilo. Desta forma, o processo, representado pela equação 27, corresponde a uma reacção redox que leva à formação de uma mole de radical hidroxilo para cada mole de peróxido de hidrogénio que participe na reacção. A cinética desta reacção é favorecida, tendo uma constante $k = 76 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, a 30°C e pH 3,0 [8, 64, 82, 84, 86].



O reagente de Fenton é uma fonte útil de produção de radicais hidroxilo e é um potente oxidante de compostos orgânicos. Foi descrito pela primeira vez no final do século XIX e consiste num processo no qual uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio e de iões Fe^{2+} (ferroso), em condições ácidas ($\text{pH} = 2-4$), gera radicais hidroxilo, sem activação por luz [8, 84, 86]. Mas quando este processo ocorre com activação por radiação a sua eficiência aumenta significativamente. Apesar de este processo ser conhecido há mais de 100 anos, só recentemente se descobriu que a reacção do reagente Fenton pode ser acelerada quando activado por uma fonte ultra violeta ou visível, tornando este processo, num processo fotocatalítico em que o ião Fe^{2+} é regenerado (equação 28). A irradiação do reagente de Fenton provoca uma reacção de fotorredução dos iões Fe^{3+} previamente formados, com formação de mais uma mole de radical hidroxilo [8,86].



Os iões ferrosos são dadores de electrões para sistemas radicalares, paralelamente a reacção de decomposição do radical hidroxilo pode ser representada pela equação 29.



Yoo e colaboradores considera que mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reacção e ainda que o aumento da temperatura melhora sensivelmente a eficiência de remoção de CQO (carência química de oxigénio). Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com reagente de Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de complexos (Fe(III)-oxalato; ferrioxalate, entre outros) como uma alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser utilizado em valores de pH mais próximos da neutralidade [87, 88].

Existem ainda outras formas de reacções Fenton, conhecidas como *like*-Fenton, onde o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso. Para isso podem ser utilizados sistemas imobilizados de ferro em uma matriz, processos estes que têm despertado interesse de muitos cientistas nos últimos anos [87, 88].

A principal vantagem do processo Foto-Fenton prende-se com o facto de o processo necessitar de fontes de irradiação menos energéticas (pode ser excitado com luz de comprimentos de onda até 580 nm). Enquanto que a formação de radical hidroxilo a partir de TiO_2 e H_2O_2 requerem energias correspondentes a comprimentos de onda menores que 380 e 300 nm, respectivamente [8, 87, 88]

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e Materiais




2.1.1 Fotocatalisador

Como fotocatalisador usamos o Dióxido de Titânio (TiO_2) P25 da Degussa ($M=79,87 \text{ g mol}^{-1}$) [8,13].

2.1.2 Corantes

Os três corantes azo utilizados (Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB) foram fornecidos pela empresa Dystar Brasil e destinam-se à utilização na indústria têxtil. Na Tabela 3 apresentam-se as suas principais características (ver fichas de segurança dos corantes apresentadas no anexo I).

Tabela 3 - Características dos corantes Remazol Amarelo Ouro, Azul e Carbon RGB, fornecidos pela Dystar Brasil.

Corantes/Parâmetros	Amarelo Ouro	Azul	Carbon
Cor	Vermelho escuro 	Azul escuro 	Preto 
Estado Físico	Granulado	Pó	Pó
Odor	Inodoro	Inodoro	Inodoro
Densidade a Granel	400-500 Kg/m^3	420 Kg/m^3	-
Solubilidade em água	50g/L (20°C)	> 100g/L (25°C)	> 250 g/L (25°C)
Valor de pH	5,0-7,0 (10g/L)	4,5-5,0 (50 g/L)	cerca de 5,5

2.1.2.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

É composto por uma mistura de corantes reactivos azóicos, dos quais, só um pode ser divulgado por ser considerado um componente perigoso. Todos os outros corantes reactivos utilizados na preparação deste corante não podem ser revelados por estarem patenteados. Este componente perigoso denomina-se C.I. Reactive Orange 107 (Nº Cas: 94158-8) (Figura 14) e entra na composição do Remazol Amarelo Ouro RGB com um intervalo de percentagem 32 a 37%. O C.I. Reactive Orange 107 apresenta como símbolo

de perigo o Xi – Irritante (Classificação: Substâncias e preparações não corrosivas que, por contacto imediato, prolongado ou repetido com a pele ou as mucosas, podem provocar uma reacção inflamatória. Precaução: gases não devem ser inalados e toque com a pele e olhos deve ser evitado).

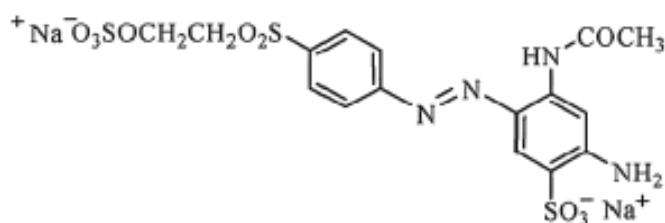


Figura 14 - Estrutura química do C.I Reactive Orange 107.

2.1.2.2 Remazol Azul RGB

Apresenta na sua constituição dois componentes considerados perigosos: o corante disazóico divinilsulfona (Figura 15a) numa quantidade entre 25 e 35% (Nº CE: 241-164-5) que apresenta como símbolo de perigo o Xn (Classificação: Substâncias e preparações que, por inalação, ingestão ou penetração cutânea, podem implicar riscos de gravidade limitada. Precaução: deve ser evitado o contacto com o corpo humano, assim como a inalação dessa substância.) e o corante formazano-vinilsulfona-complexo de cobre (Figura 15b) com um intervalo entre 15-25% (Nº. CAS : 90341-71-2) e é um corante que apresenta Xi como símbolo perigoso.

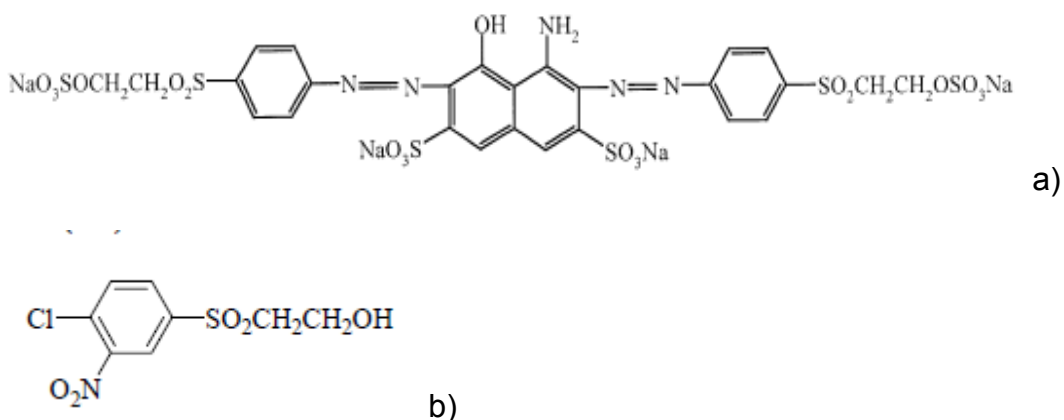


Figura 15 - Estrutura Química do a) C.I Reactive Black 5, b) C.I Reactive Azul 220.

2.1.2.3 Remazol Carbon RGB

Este corante resulta de uma preparação de corantes reactivos azóicos, nomeadamente o C.I. Reactive Black 5 (Figura 15a) numa proporção de 30 a 40% (Número CE 241-164-5) sendo este composto considerado nocivo (Xn), e um corante reactivo azóico, que a Dystar não pode divulgar por causa de este ser patenteado, que se encontra numa proporção de 10 a 15% (Nº CE: 03-04-1561-00) sendo este composto considerado irritante.

2.1.3 Outros Reagentes

- Peróxido de Hidrogénio (H₂O₂) Panreac, 30%, 100V
- NaOH, Panreac, 98%
- HCl, Riedel – de Haën, 37%
- Água Destilada produzida no Laboratório (destilador de água Bicasa Mody 2)

2.1.4 Materiais

Para preparar as soluções dos corantes utilizaram-se balões volumétricos de 100 ml e pipetas de diferentes volumes.

Para irradiar as amostras utilizou-se copos de 100ml, agitadores magnéticos estáticos e lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

Para filtrar as amostras utilizaram-se, papel de filtro (Whatman 42, 110mm) e membrana de celulose (ϕ = 47mm); para acertar o pH, papel indicador de pH (Fioroni).

Os espectros de absorção das amostras aos diferentes tempos de irradiação foram medidos no espectrofotómetro de Ultravioleta visível (UV-Vis), utilizando células de quartzo com 1 cm de percurso óptico.

2.1.5 Equipamentos

- Espectrofotómetro UV-VIS de duplo feixo (Varian Cary Bio 100)
- Balança analítica de precisão com 4 casas decimais (OHAUS, AS120)
- Centrífuga (Sigma, 2K15)

- Agitador magnético (SBS, A06)
- Montagem de Filtração com trompa de água (Funil de Buchner, Kitasato)
- Radiómetro Cole Parmer (série 9811-50)
- Lâmpada de vapor de mercúrio 125W (Osram, HQL)

2.2 Irradiação de Amostras

Isaac Newton foi o primeiro homem, em 1666, a observar a decomposição da luz branca nas suas cores constituintes através de um prisma, trilhando assim o início da investigação das propriedades dos componentes da luz. Passados 15 anos, Sir William Herschel e Ritter, descobriram que existe energia radiante nos dois lados do espectro da luz visível, região do infravermelho e do ultravioleta [2, 44, 45].

Para se produzir alterações fotoquímicas numa molécula a radiação deve situar-se na gama do UV-visível, sendo que a radiação UV é definida no intervalo de comprimento de onda entre 100 e 400nm e a radiação visível entre os 400 e 800nm [89].

Os termos “luz” e “radiação ultravioleta” não são diferenciados corretamente. “Luz” refere-se estritamente à fração visível (VIS) do espectro eletromagnético e cobre um segmento de comprimentos de onda entre 380 e 780 nm. A abreviação UV-VIS é usada para descrever radiação UV e luz visível. A radiação ultravioleta é subdividida nas faixas de comprimento de onda UV-A (315-380 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (200-280 nm) [89].

Os reactores fotoquímicos geralmente são dotados de uma fonte de radiação UV e são projectados de forma a promover um tratamento contínuo ou em batelada. Neste trabalho para proceder à irradiação das amostras utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W [55, 90]. A lâmpada foi instalada numa campânula com interior espelhado (Figura 16a) que provavelmente garante algum aumento de luz reflectida. Na montagem utilizada a lâmpada encontrava-se a 45 cm de altura da bancada, o agitador magnético estava colocado debaixo do reactor, onde os copos com as amostras foram colocados a irradiar. Neste arranjo as soluções a tratar ficam a 20 cm da lâmpada de vapor de mercúrio. A distância da campânula e da lâmpada à bancada e aos copos foi testada de modo a permitir a máxima proximidade da lâmpada às amostras sem as sobreaquecer. A intensidade da lâmpada foi medida com um radiómetro Cole Parmer

(série 9811-50) nos três locais onde são colocados os copos com as soluções a irradiar, e o seu valor médio é de $2,70 \text{ mW/cm}^2$ [54, 91].

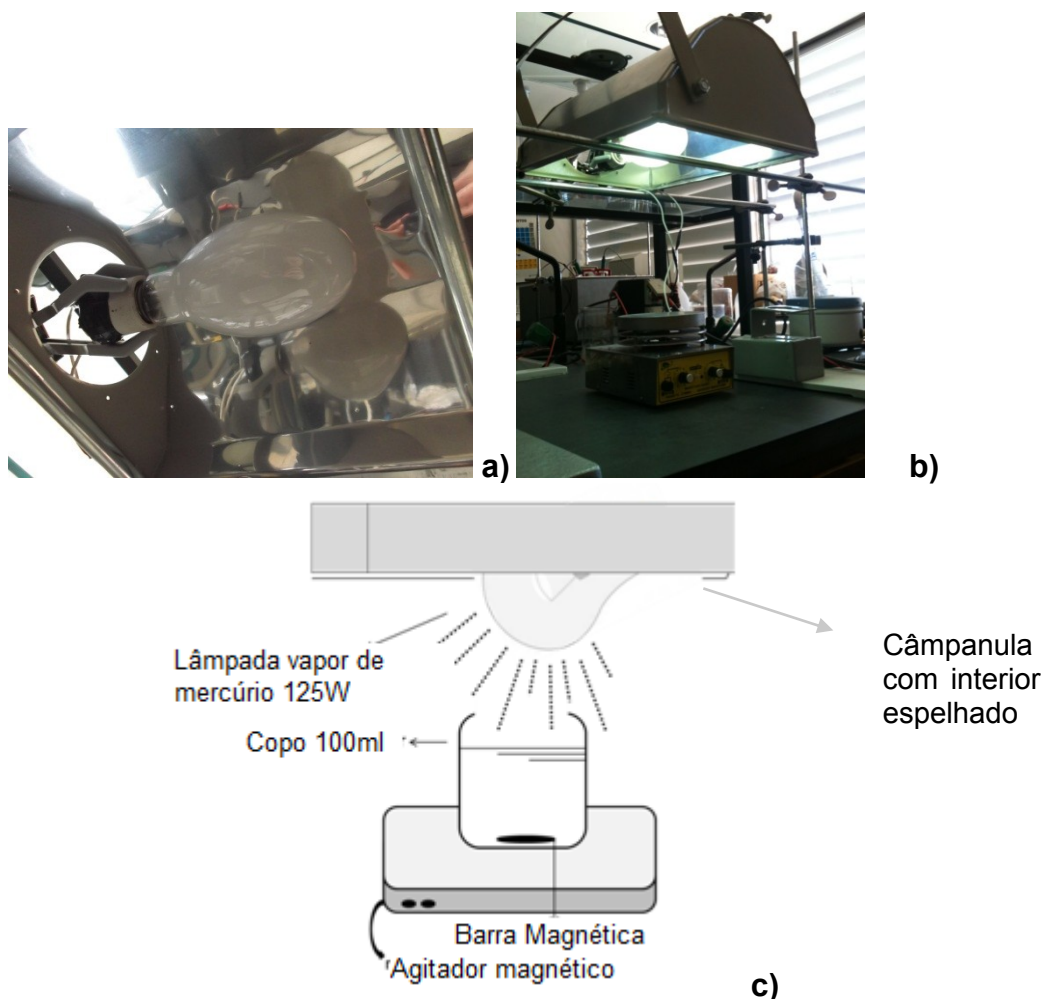


Figura 16- a) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W instalada no interior da câmpanula de interior espelhado. b) Reactor completo. c) Esquema de funcionamento do reactor [8, 54, 91].

As amostras foram irradiadas com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 Watts. Neste tipo de lâmpadas comerciais (Figura 16a), o filamento é protegido por uma ampola de vidro que corta toda a radiação UV-A e UV-B. A ampola de vidro apresenta uma cor branca, devido ao revestimento de fósforo interno que melhora a radiação da luz na região visível. Este tipo de lâmpadas com bolbo de vidro é apropriada para iluminar selectivamente e excitar exclusivamente o TiO_2 , evitando a fotólise directa das moléculas de corante que poderiam ser promovidas simultaneamente caso a radiação na região UV não fosse cortada como se pode ver na Figura 17b a lâmpada só emite significativamente acima de 360nm. A ampola exterior é revestida internamente com uma camada fina de uma substância fosforescente, que converte o UV fluorescente em luz visível, geralmente

na extremidade vermelha do espectro em que a saída de mercúrio está ausente, para melhorar as propriedades de processamento de cor desta fonte de luz [90].

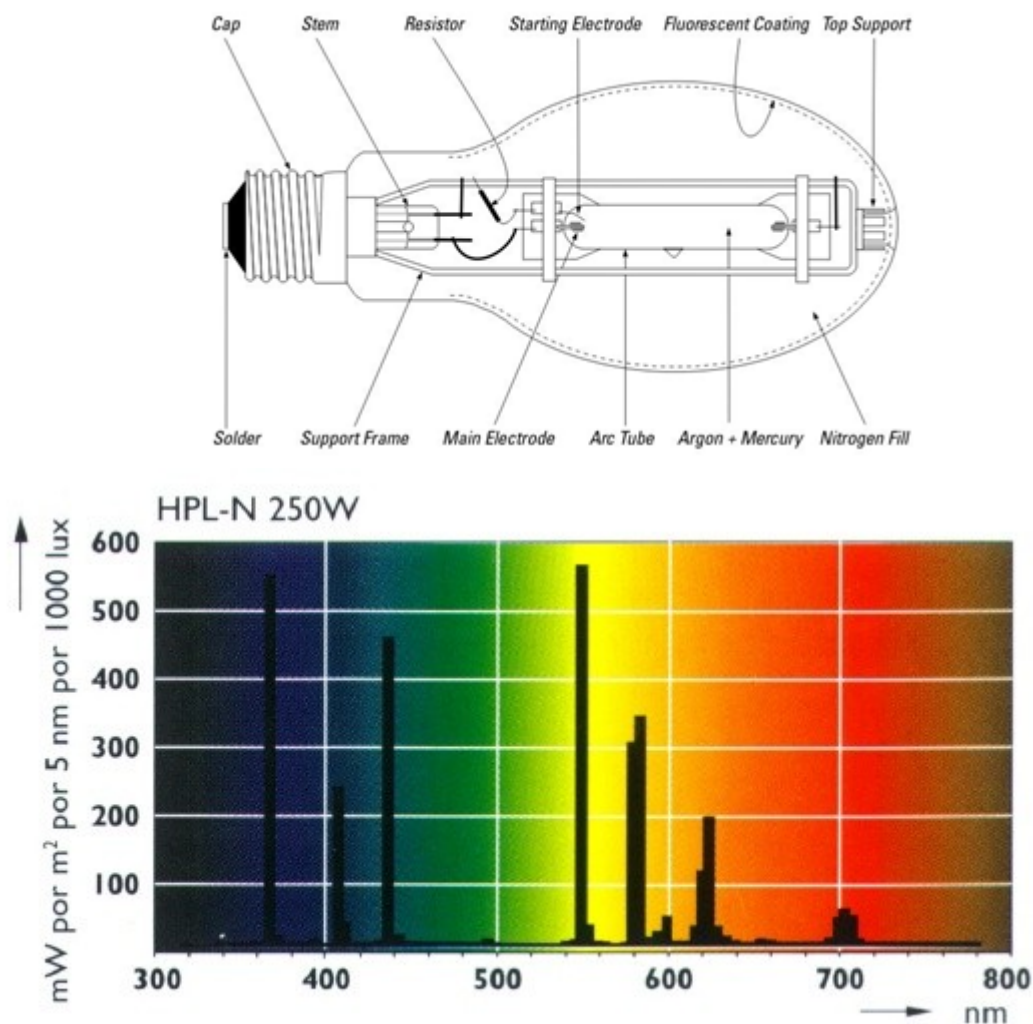


Figura 17 - a) Lâmpada vapor de mercúrio de 125 Watt instalada no interior da câmpanula de interior espelhado, **b)** Espectro de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 Watt [90].

2.3 Preparação de Amostras

A fotodegradação foi efectuada para soluções aquosas dos corantes com concentração de 30mg L^{-1} . Estas soluções foram preparadas por pesagem do corante e posterior dissolução em água destilada. Todas as amostras de efluente foram preparadas segundo o método indicado em vários trabalhos especialmente em Saggiaro & Oliveira et al [54, 91].

2.4 Parâmetros avaliados na degradação do corante

De forma a estudar a degradação dos três corantes, sujeitámos estes corantes a diferentes estudos, nomeadamente variação da concentração de TiO_2 , variação da concentração de corante, variação do pH da solução, variação da concentração de peróxido de hidrogénio. Foi efectuado também o estudo da reciclagem de TiO_2 com uma solução deste corante e a simulação de um efluente real, em que se misturaram os três corantes e se estudou a sua fotodegradação em água destilada e água de um lago.

Depois da adicionado o fotocatalisador, todas as amostras foram colocadas no escuro a agitar durante 40 minutos antes de irem a irradiar, com o objectivo de atingir o máximo de adsorção do corante na superfície do semiconductor [54, 91].

Todas as amostras recolhidas durante a irradiação, depois de centrifugadas e filtradas, foram lidas no espectrofotómetro de UV-Vis a fim de se registar a variação do seu espectro de absorção [54, 91].

2.4.1 Efeito da variação da concentração de Dióxido de Titânio

Como já foi referido anteriormente a fotocatalise envolve a activação de um semiconductor por radiação artificial. O comportamento do TiO_2 na degradação depende de diversos factores, tais como a sua concentração, a sua forma na reacção (visto que se pode encontrar em 3 diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brokite). A anatase é a forma mais activa do TiO_2 , porque possui elevada capacidade de absorver o oxigénio molecular e as formas ionizadas [63]. Devido à maior actividade desta ultima forma cristalina, decidimos usar o TiO_2 Degussa P25, que contém 70% de anatase e 30% de rutilo [8, 13, 64].

Para degradar compostos orgânicos, o TiO_2 pode ser utilizado em suspensão ou em filme. Quando se utiliza o TiO_2 em suspensão, a resistência à transferência de massa entre os radicais hidroxilo e os compostos diminui, uma vez que as partículas se encontram dispersas pela solução [91]. Quando se aumenta a concentração do catalisador, aumenta-se também a taxa de fotomineralização até atingir um valor máximo. Depois de atingido este valor, existe um aumento de turvação, impedindo a passagem da luz [92, 93].

Para o estudo deste efeito foram utilizadas 6 concentrações de TiO_2 respectivamente, 1, 0,1, 0,01, 0,0005, 0,0001 e 0 g L^{-1} , para uma concentração de

corante de 30 mg L⁻¹. O tempo de irradiação foi de 2 horas, tendo sido colectadas amostras aos: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Antes de irradiar a amostra, esta foi deixada no escuro durante 40 minutos.

Este estudo é realizado porque a eficiência da fotodegradação aumenta, com o aumento da quantidade de catalisador. Em solução aquosa, a degradação catalítica foto assistida dos corantes é causada pelo radical hidroxilo produzido na superfície de TiO₂. Pretende-se saber qual o efeito do aumento da quantidade de fotocatalisador presente em solução na velocidade da reacção de fotodegradação e a partir de que quantidade o aumento desta começa a deixar de ser efectivo.

2.4.2 Efeito da variação da concentração do corante

Para testar o rendimento da fotodegradação, foi importante variar a concentração dos corantes, de forma a poder avaliar como o TiO₂ degradava as amostras.

Usaram-se 6 concentrações, para cada um dos corantes. As concentrações estudadas foram: 30, 50, 80, 100, 120, 150 mg L⁻¹. A concentração de TiO₂ utilizada foi de 0.1g L⁻¹, para todas as amostras. Irradiou-se durante 2 horas, e fizeram-se colheitas aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

2.4.3 Efeito da variação do pH

A degradação fotocatalítica dos corantes foi estudada em diferentes valores de pH. A variação de pH afecta não só a actividade fotocatalítica do TiO₂, mas também a sua superfície iónica devido ao comportamento anfotérico do semi-condutor [54, 94].

Consoante o poluente orgânico, um aumento do pH terá um efeito positivo ou negativo sobre a sua percentagem de degradação e, consequentemente, sobre a taxa de mineralização final da solução. O efeito do pH pode ser explicado pela carga da superfície do TiO₂, visto que o ponto de carga zero é de aproximadamente 5,6 [94].

A superfície fotocatalítica do TiO₂ é electricamente positiva em condições ácidas, e negativa em meios alcalinos. Os radicais hidroxilo podem ser formados através da reacção de radicais hidróxido e lacunas positivas consideradas como as espécies de oxidação principais em pH baixo [95].

Para estudar o efeito do pH utilizou-se 100ml de solução do corante com concentração de 30 mg L^{-1} de corante e $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

Os valores de pH estudados foram: 2, 4, 7, 9 e 11. Para acertar o pH utilizaram-se soluções 1M de HCl, para tornar a amostra ácida, e 1M de NaOH, para tornar a amostra básica.

O tempo de irradiação foi de 2 horas, e foram feitas colheitas nos tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

2.4.4 Efeito da variação da concentração de Peróxido de Hidrogénio

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais versáteis que existe, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, o H_2O_2 pode ser convertido em radical hidroxilo (OH^\bullet) com reactividade inferior apenas ao flúor. O peróxido de hidrogénio é empregado nos processos de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e celulose [96, 97]. O tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais com H_2O_2 é uma prática comum há pelo menos 20-25 anos em países desenvolvidos [98, 99].

Através da acção da radiação UV, com comprimentos de onda inferiores a 280 nm, uma molécula de peróxido de hidrogénio é dissociada formando dois radicais OH^\bullet . Estes, por sua vez, reagem com contaminantes orgânicos ou recombina-se formando novamente peróxido de hidrogénio [63]. O peróxido de hidrogénio por ser incolor, não absorve a luz visível e absorve apenas UV, por isso, para a activar o peróxido de hidrogénio, ou seja, para que ocorra a sua fissão homolítica, é necessário usar uma lâmpada que abranja a faixa UV-C [89]. Neste estudo, a radiação UV-C é gerada artificialmente através de lâmpadas de vapor de mercúrio sob a forma de radiadores de baixa ou média pressão.

Para estudar este efeito partiu-se de uma concentração inicial de corante de 30 mg L^{-1} , da qual se utilizou 100 ml para as diferentes concentrações de H_2O_2 e 0.1 g L^{-1} de TiO_2 . As diferentes concentrações de H_2O_2 utilizadas foram 0.3×10^{-3} , 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} , 3×10^{-2} e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de irradiação foi de 2 horas, e foram feitas colheitas nos tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

2.4.5 Teste da Capacidade de Reciclagem do Dióxido de Titânio

Na realização deste estudo preparou-se 100 ml de solução com 30 mgL⁻¹ dos diferentes corantes e 1 g L⁻¹ de TiO₂. O tempo de irradiação total das amostras foi de 1 hora; após este tempo a amostra foi filtrada em sistema de vácuo, onde a parte sólida (contendo TiO₂) ficou retida na membrana de celulose (ϕ = 47mm), e a parte líquida foi recolhida num tubo de ensaio para a sua absorção ser medida posteriormente no espectrofotómetro.

Depois de separado na membrana, o TiO₂ foi colocado no excicador durante 2 horas para lhe ser retirada toda a humidade. De seguida o TiO₂ foi raspado da membrana para ser utilizado novamente na fotodegradação de outra amostra idêntica.

Esta operação foi repetida por 5 ciclos.

Pretende-se com este estudo ver como varia a eficiência do fotocatalisador depois de repetidos ciclos de uso.

2.4.6 Simulação de um efluente real

2.4.6.1 Em Água Destilada

Para realizar esta simulação, prepararam-se três soluções de 100 ml, uma para cada corante com concentração de 30 mgL⁻¹, em que o solvente usado foi água destilada. De seguida juntaram-se 33,33 ml de cada solução num balão de 100ml. Registou-se o espectro de absorção da mistura dos três corantes em água antes de irradiada.

A cada uma das amostras juntaram-se as seguintes concentrações de TiO₂, 0; 0,1 e 1 gL⁻¹. Colocaram-se as três amostras nos escuro durante 40 minutos, findo este tempo as amostras foram irradiadas, e foram recolhidas amostras aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

2.4.6.2 Em Água do Lago da ESTG

Para a simulação da remediação de um efluente real lançado num meio receptor, usou-se como modelo de meio receptor a água do Lago da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Portalegre. Prepararam-se três soluções de 100ml (com água colhida do Lago que se encontra na parte exterior do Laboratório de Química da ESTG), uma para cada corante com concentração de 30 mgL⁻¹. De seguida

juntaram-se 33,33 ml de cada solução num balão de 100ml. Registou-se o espectro de absorção da mistura dos três corantes em água antes de irradiada.

A cada uma das amostras juntaram-se as seguintes concentrações de TiO_2 , 0; 0,1 e 1 gL^{-1} . Colocaram-se as três amostras nos escuro durante 40 minutos, findo este tempo as amostras foram a irradiar, e foram recolhidas amostras aos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

2.5 Medida do espectro de absorção das amostras dos corantes (não irradiadas e irradiadas) por Espectroscopia UV-Vis

Neste trabalho a fotodegradação dos corantes azo, Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, foi seguida por espectroscopia de absorção ultravioleta – visível, através da diminuição de várias bandas de absorção dos corantes no UV-Visível; os espectros de absorção molecular foram registados num espectrofotómetro de duplo feixo [100, 101].

A espectroscopia de absorção UV-VIS tem ampla aplicação em laboratórios de análises e pesquisas físicas, químicas, bioquímicas, farmacológicas, etc. Existem inúmeras vantagens que contribuem para sua popularidade; a principal, é o facto de ser uma técnica espectroscópica quantitativa, apresenta também baixo custo de manutenção, é de fácil utilização e produz resultados de interpretação simples. A espectroscopia de absorção UV-VIS apresenta também limitações que são intrínsecas à sua qualidade quantitativa [102].

A espectroscopia de absorção UV-VIS é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro electromagnético [100, 101].

Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se que:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad (\text{equação 30})$$

onde **A** é a absorvância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absortividade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do

comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, a distância percorrida pelo feixe através da amostra, isto é, o percurso óptico (Figura 18) [100, 101, 103, 104].

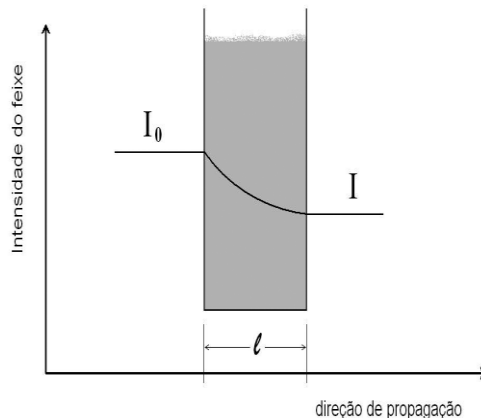


Figura 18 - Esquema representativo da Lei de Lambert-Beer [105].

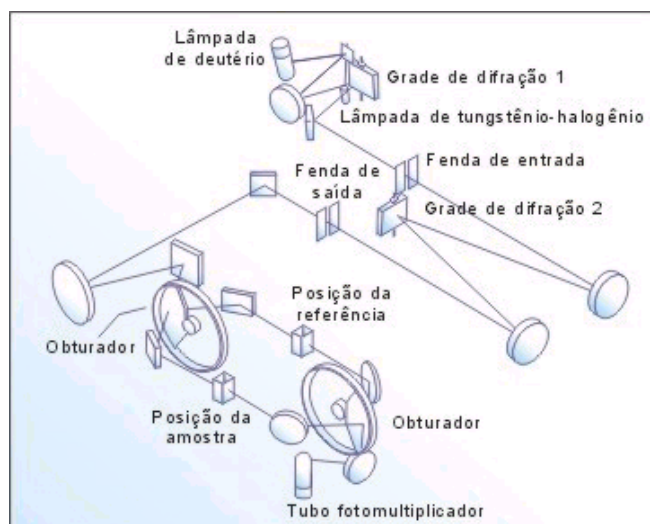


Figura 19 - Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro de duplo feixe [101].

Para obter o comprimento de onda máximo de absorção de cada corante e assim avaliar a fotodegradação dos mesmos registou-se o espectro de absorção UV-Vis entre comprimentos de onda: de 200nm a 800nm no espectrofotômetro UV-Vis. A curva de varrimento no espectrofotômetro tem como finalidade determinar o comprimento de onda mais adequado para a medição da absorvância, sendo que o comprimento de onda escolhido deve corresponder a um máximo de absorção. Para esse comprimento de onda, uma pequena variação na concentração, de uma dada solução implica uma

variação acentuada na absorvância, aumentando assim a sensibilidade do método e, consequentemente, diminuindo o erro que lhe está associado [104, 105].

A percentagem de degradação foi calculada com base na variação de absorvância da amostra do comprimento de onda máximo de absorção antes e depois de irradiada (equação 31) [54, 55, 91].

$$\% \text{ degradação} = \frac{(\text{ABS inicial} - \text{ABS final})}{\text{ABS inicial}} \times 100 \quad (\text{equação 31})$$

O ΔABS (Abs inicial – Abs final) expressa a degradação fotocatalítica dos corantes, assim quanto maior for ΔABS , maior será a degradação dos corantes pelo semicondutor TiO_2 . Analisando os resultados calculados, verificou-se que alguns valores de percentagem de degradação calculados eram negativos, como isso não é fisicamente possível e deve-se normalmente a flutuações experimentais, todos esses valores passaram a 0, para o tratamento de dados.

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1 Variação da Concentração de Dióxido de Titânio

O estudo do efeito da variação de quantidade de TiO_2 na degradação da mesma concentração de cada um dos corantes azo foi realizada conforme descrito na parte experimental. As concentrações de TiO_2 usadas foram 1, 0,1, 0,001, 0,0005, 0,0001 e 0 g L^{-1} .

3.1.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

Na Figura 20 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado.

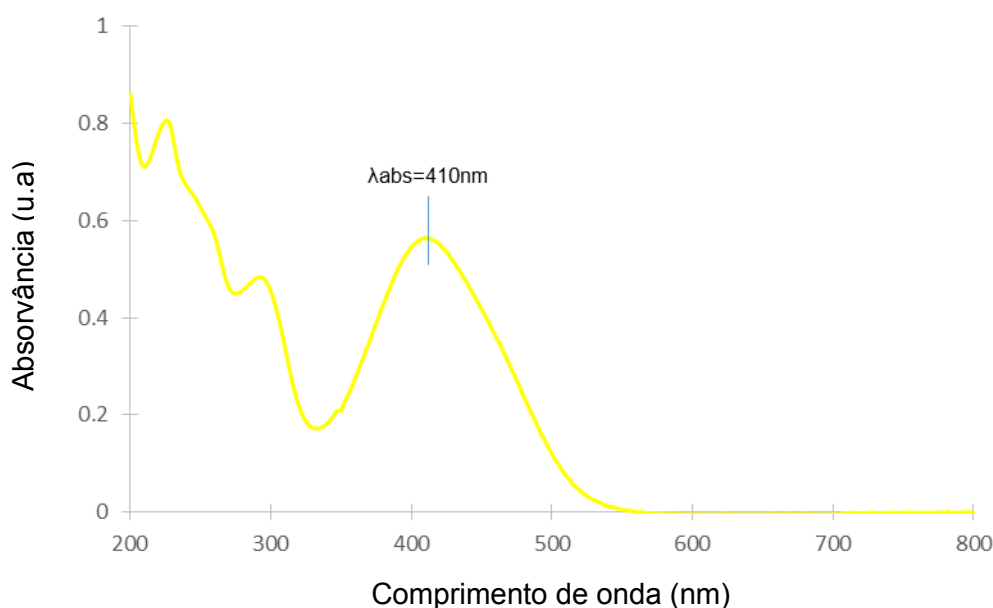


Figura 20 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Amostra não irradiada.

Ao observar o espectro na região visível verificamos que a solução do corante Amarelo Ouro apresenta uma banda de absorção de ~320 a 520 nm, sendo o seu comprimento de onda de absorção máximo, correspondente ao grupo cromóforo, 410 nm. Esta é a banda responsável pela cor do corante e portanto o seu desaparecimento será

usado para seguir a descoloração e fotodegradação do corante na presença de TiO_2 . O espectro da solução apresenta ainda bandas observadas na região UV que podem ser atribuídas aos anéis aromáticos presentes na estrutura do o corante azo, tal como se pode observar na Figura 14. Ao preparar a solução aquosa de Remazol Amarelo Ouro RGB, esta apresenta cor amarela translúcida (Figura 21a)), ao adicionar o TiO_2 a solução torna-se turva (Figura 21b)), devido ao TiO_2 em suspensão na solução, aos 120 minutos de irradiação a solução perdeu praticamente toda a cor amarela, apresentando cor branca (Figura 21c)).

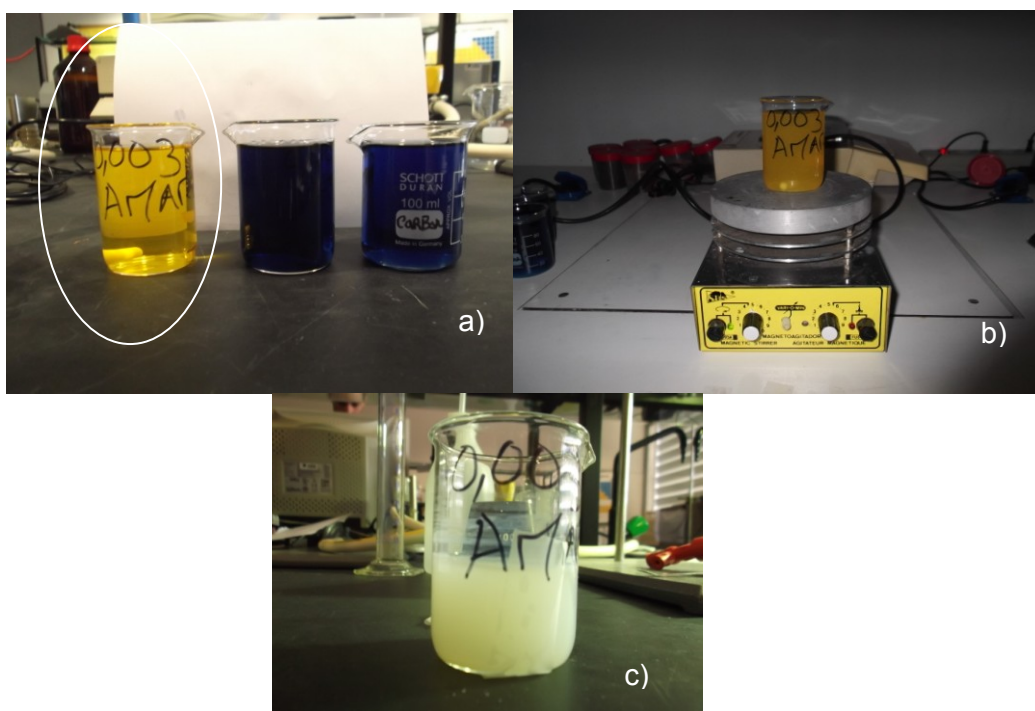


Figura 21 - Solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB: a) solução sem TiO_2 , b) solução com 1 g L^{-1} de TiO_2 , no escuro, c) solução depois de 120 minutos de irradiação.

Após efectuar os ensaios de fotodegradação variando a concentração de TiO_2 , de acordo como o descrito em 2.4.1, as amostras recolhidas no vários tempos de irradiação foram analisadas por espectroscopia UV-Vis. Durante os ensaios observou-se que as soluções, foram atenuando a sua cor, consoante a quantidade de TiO_2 . No final verificou-se que as amostras contendo maior quantidade de TiO_2 perderam praticamente toda a cor, facto que se deve à clivagem do grupo cromóforo do corante.

A Figura 22 apresenta o conjunto dos espectros de absorção molecular do Remazol Amarelo Ouro RGB em água e diferentes quantidades de TiO_2 , obtidos, depois de se analisar as amostras aos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de irradiação.

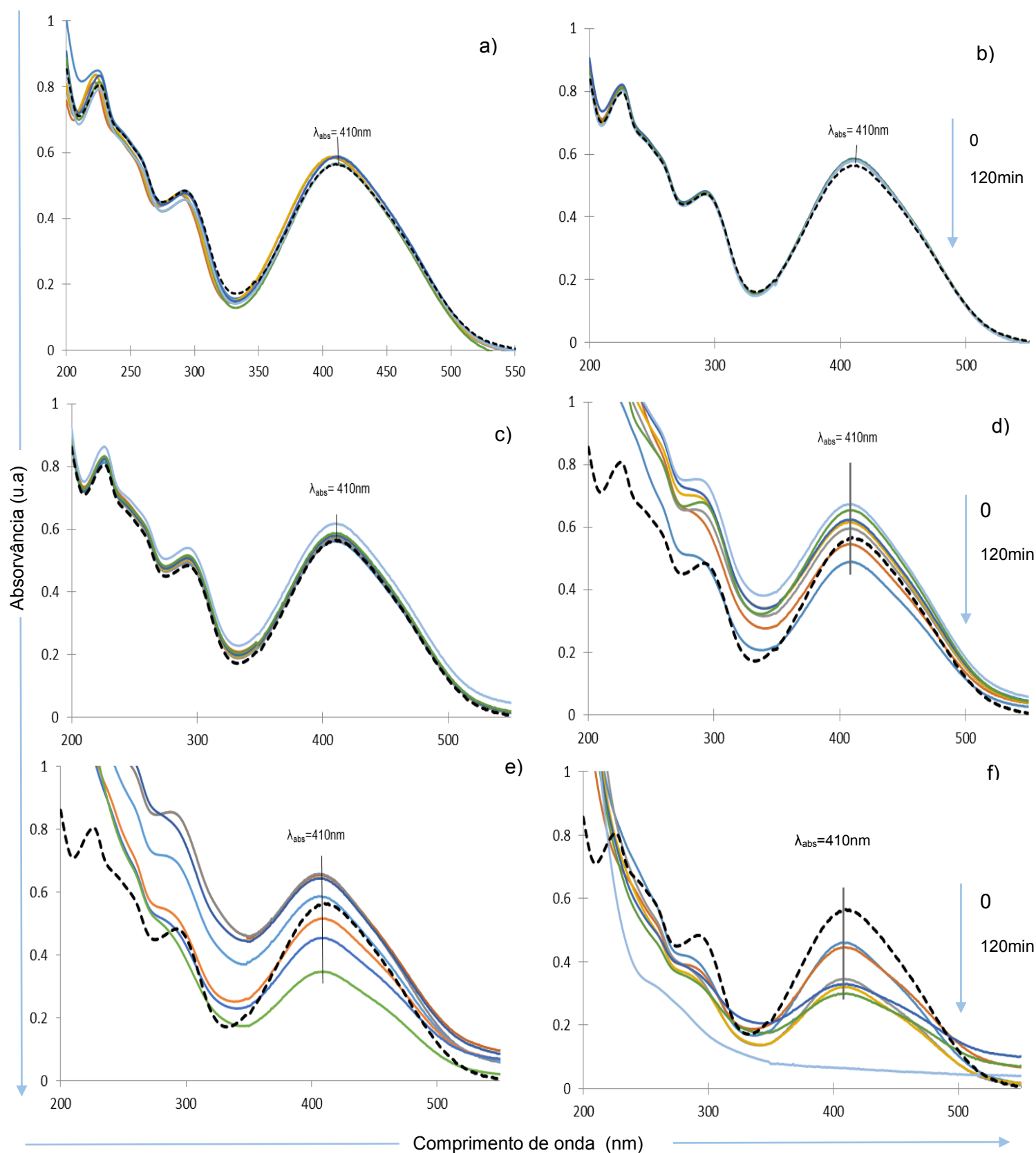


Figura 22 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio. Concentração de TiO₂ adicionada em g L⁻¹: a) 0 b) 1x10⁻⁴ c) 5x10⁻⁴ d) 1x10⁻³ e) 0,1 f) 1. (----) Amostra não irradiada e sem TiO₂.

Na Figura 22a) verificou-se que, o espectro de absorção do corante em água sem TiO_2 adicionado mantém-se inalterado durante os 120 minutos de irradiação. Quer isto dizer que o corante não sofre qualquer fotodegradação na ausência de dióxido de titânio, isto é o composto não sofre fotólise devido à acção isolada da luz. Quanto menor a concentração de TiO_2 adicionada à solução do corante, menor foi a diferença observada entre espectros de absorção, para os vários tempos de irradiação, ou até mesmo nula como se pode verificar para as duas concentrações mais baixas de TiO_2 adicionado, nos gráficos da Figura 22b) e c). À medida que a concentração de TiO_2 aumenta, vai-se verificando um aumento no espaçamento entre os espectros ao longo dos 120 minutos de irradiação, e a consequente diminuição do máximo da banda de absorção deste corante no visível. Quer isto dizer que o espectro do corante em água com pouca quantidade de TiO_2 adicionado mantém-se inalterado ou altera-se apenas muito ligeiramente durante os 120 minutos de irradiação, ou seja o corante ou não sofre qualquer fotodegradação, ou sofre uma fotodegradação muito ligeira. No gráfico da Figura 22d) corresponde à amostra de corante com $0,001 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , é já bem evidente um espaçamento significativo entre os espectros correspondentes aos diversos tempos de irradiação.

Ao mesmo tempo observam-se alguns espectros que apresentam valores de absorção máxima ligeiramente superiores ao valor de absorção máxima da amostra não irradiada; esse aumento é bem mais evidente na zona do ultra-violeta onde o crescimento das bandas a 220 e 290 nm é muito claro. Este comportamento torna-se mais claro no gráfico da Figura 22e), onde é evidente o aumento do afastamento nos máximos de absorção a 410 nm dos espectros das amostras recolhidas aos 0 e 120 minutos de irradiação e o acentuar do crescimento das bandas no UV. Na Figura 22g), os resultados da irradiação do corante com a amostra com 1 g L^{-1} de TiO_2 adicionada mostra claramente o decréscimo de todos os máximos de absorção do corante, tanto no ultra-violeta como no visível e para a amostra irradiada 120 minutos é bem claro o desaparecimento de todos eles e a total descoloração da amostra. Aliás para esta amostra logo ao tempo 0 minutos de irradiação, o seu máximo de absorção é inferior ao máximo de absorção da amostra não irradiada, demonstrando assim, que o corante perdeu cor apenas por simples contacto com o TiO_2 , durante os 40 minutos que a amostra esteve em agitação no escuro. Esta perda de cor não é devida a um processo de fotodegradação (até porque como é sabido o TiO_2 não tem qualquer actividade fotocatalítica sem ser activado pela luz) mas antes se deve a remoção de cor do corante

devida à adsorção deste na superfície do catalisador. O fenómeno só se torna evidente para a amostra a que foi adicionada a maior quantidade de TiO_2 pois só nessa amostra a quantidade de fotocatalisador é suficiente para o fenómeno se tornar perceptível.

Para saber exactamente qual a percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em função da quantidade de dióxido de titânio adicionado em cada uma das amostras foi necessário ler os valores de absorvância máxima no comprimento de onda seleccionado na Figura 20. Depois de conhecer todos os valores de absorvância, calculamos a percentagem de fotodegradação através da equação 31 apresentada na secção 2.5. Na Tabela 4 estão descritos os valores de absorvância em cada tempo, no comprimento de onda de 410nm.

Tabela 4- Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO_2 .

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em gL^{-1}											
		0		0,0001		0,0005		0,001		0,1		1	
		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.
		410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.
	Remazol Amarelo Ouro RGB (Conc. = 30mgL^{-1})												
	não irradiado	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,5891	0	0,5794	0	0,6178	0	0,6732	0	0,6535	0	0,4599	18,73
	15	0,5837	0	0,5825	0	0,5864	0	0,6539	0	0,6566	0	0,4460	21,18
	30	0,5855	0	0,5844	0	0,5792	0	0,6234	0	0,6435	0	0,3461	38,84
	45	0,5862	0	0,5833	0	0,5787	0	0,6151	0	0,5848	0	0,3202	43,42
	60	0,5864	0	0,5789	0	0,5694	0	0,5960	0	0,5174	8,56	0,3300	41,69
	90	0,5664	0	0,5795	0	0,5752	0	0,5451	3,66	0,4546	19,66	0,3000	46,99
	120	0,5660	0	0,5815	0	0,5624	0,60	0,4895	13,48	0,3470	38,67	0,0650	88,51

Através da análise da Tabela 4 verificámos que para o Amarelo Ouro à medida que se aumentou a concentração de TiO_2 na amostra, a percentagem de degradação aumenta.

O gráfico da Figura 23 contém uma síntese da tabela onde são apresentados os valores de degradação para cada concentração de TiO_2 ao longo dos 120 minutos de irradiação.

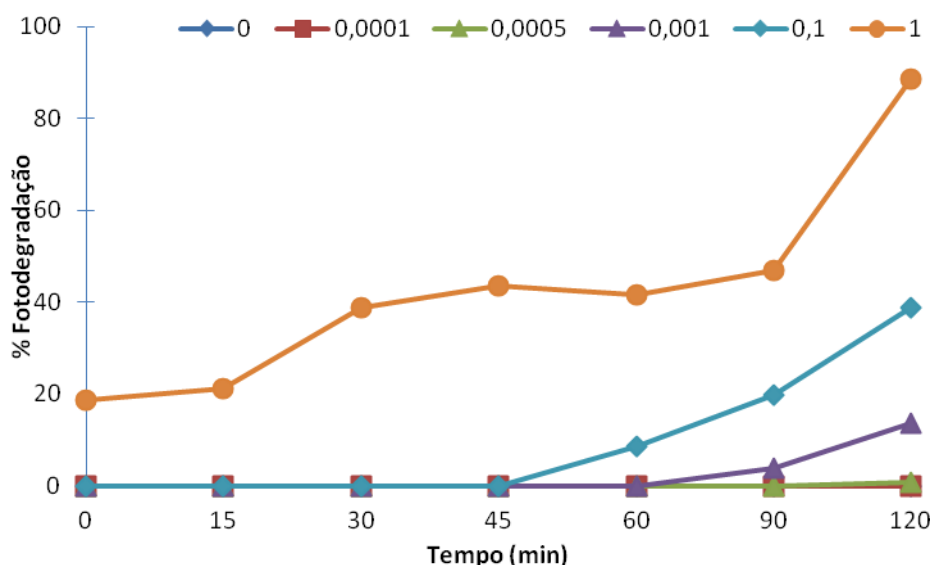


Figura 23 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo de 120 min. De irradiação com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio, para diferentes concentrações de TiO_2 .

Do gráfico apresentado na Figura 23 conclui-se que para as concentrações 0, 0,0001 e 0,0005 g L^{-1} de TiO_2 não houve qualquer degradação de corante, nem por fotólise directa. A fotodegradação do corante só começou a ocorrer para a amostra a que foram adicionadas 0,001 g L^{-1} de TiO_2 ; mesmo para esta quantidade de fotocatalisador adicionado a perda de cor apenas foi perceptível ao fim de 60 minutos de irradiação e ao fim de 120 minutos não tinham sido ainda atingidos 20% de fotodegradação. As percentagens de degradação mais significativas são atingidas com as concentrações de 0,1 e 1 g L^{-1} . Para a concentração de 0,1 g L^{-1} a percentagem de degradação máxima foi atingida aos 120 minutos e corresponde a 38,6%. Para a concentração de 1 g L^{-1} de TiO_2 verificou-se que ao fazer a colheita no tempo 0, ou seja, quando a amostra é retirada do escuro, esta já apresenta uma “perda de cor no escuro” correspondente a 18,8% de degradação, aos 45 minutos de irradiação já apresentava 43,4 % de degradação e aos 120 minutos atingiu uma percentagem máxima de 88,51% de degradação. Esta degradação também foi visível a olho nu, durante a realização da experiência, visto que a solução perdeu toda a sua cor amarela, tornando-se incolor.

3.1.2 Remazol Azul RGB

Na Figura 24 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L⁻¹ de Remazol Azul RGB não irradiado e sem TiO₂ adicionado.

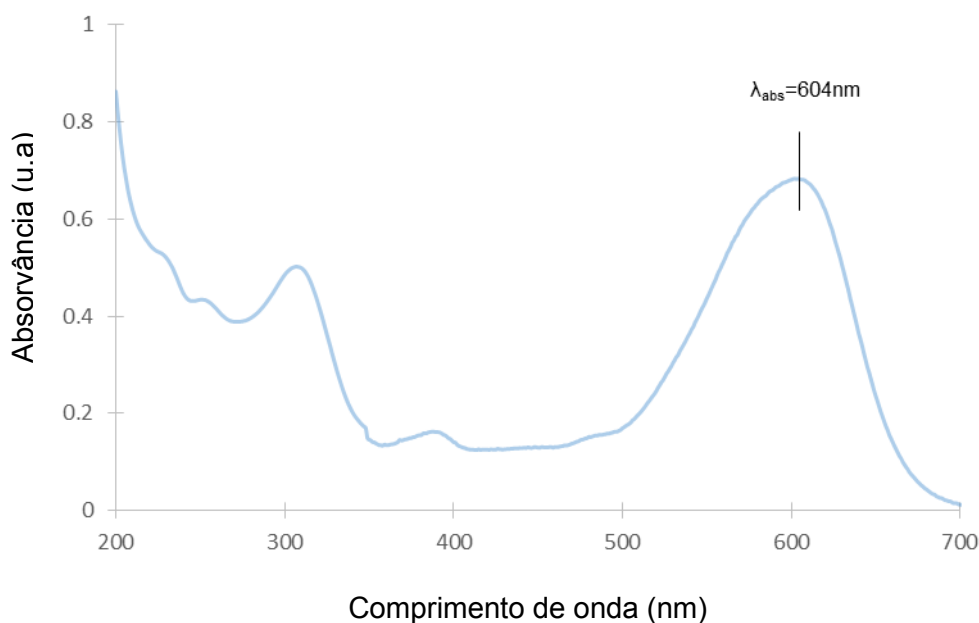


Figura 24 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de Remazol Azul RGB em água. Amostra não irradiada.

Ao observar o espectro verificámos que na região visível a solução do corante apresenta uma absorção de ~500 a 700 nm, sendo o seu comprimento de onda de absorção máximo 604 nm. Foi observada a presença de dois picos, um a 306 nm, o qual corresponde à absorvância característica para anéis aromáticos, estruturas comuns em moléculas de corantes. O segundo pico corresponde a 604nm, absorvância correspondente às ligações azo, também presentes na estrutura do corante analisado, o qual, foi utilizado para as análises subsequentes de descoloração.

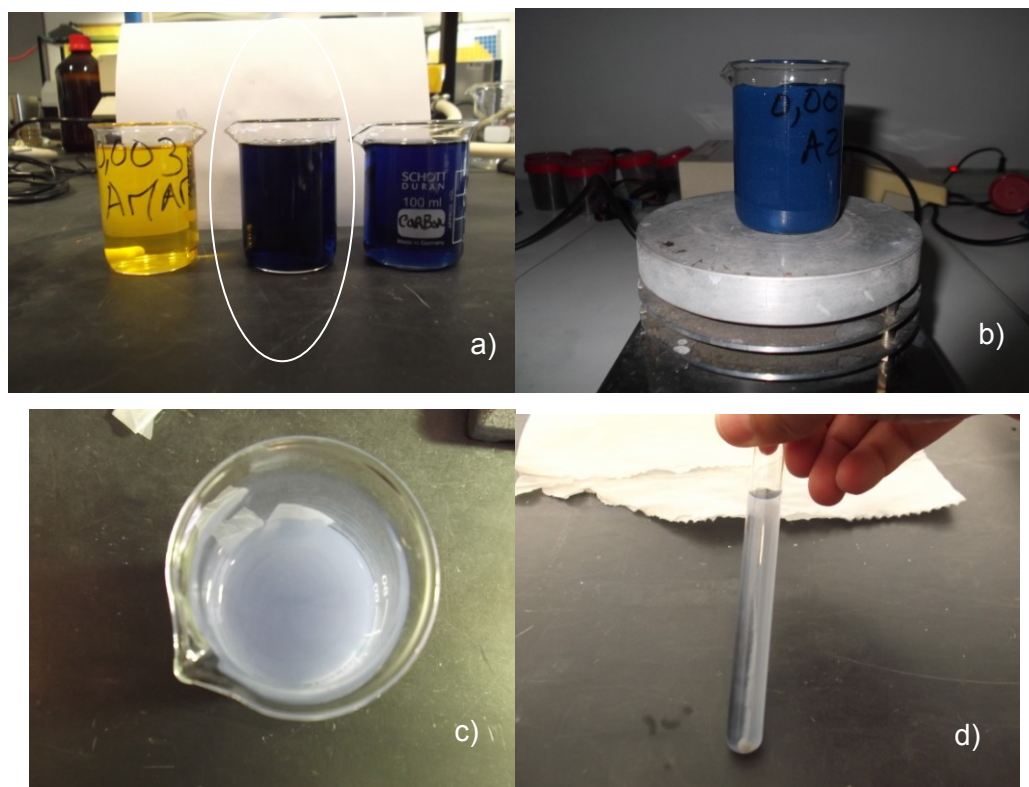


Figura 25 - Solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB: **a)** solução sem TiO_2 , **b)** solução com 1 g L^{-1} de TiO_2 , no escuro, **c)** solução depois de 120 minutos de irradiação **d)** Solução depois de centrifugada.

Durante a realização dos ensaios observamos que a solução foi alterando a sua coloração desde a adição do TiO_2 até ao final dos 120 minutos de irradiação. A solução aquosa de 30 mg L^{-1} Remazol Azul RGB apresenta uma cor azul muito forte (Figura 25a)), quando se adiciona o TiO_2 , a solução torna-se ligeiramente mais clara, mas opaca (Figura 25b)), no final dos 120 minutos de irradiação com 1 g L^{-1} de TiO_2 a solução apresenta uma cor azul clara (Figura 25c)), mas após a centrifugação verificou-se que essa cor se deve ao facto do TiO_2 se encontrar coberto com o corante (Figura 25d)).

De seguida registámos o espectro de absorção molecular das diferentes amostras do corante Remazol Azul RGB em água com diferentes concentrações de TiO_2 adicionadas, recolhidas nos diferentes tempos de irradiação. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 26.

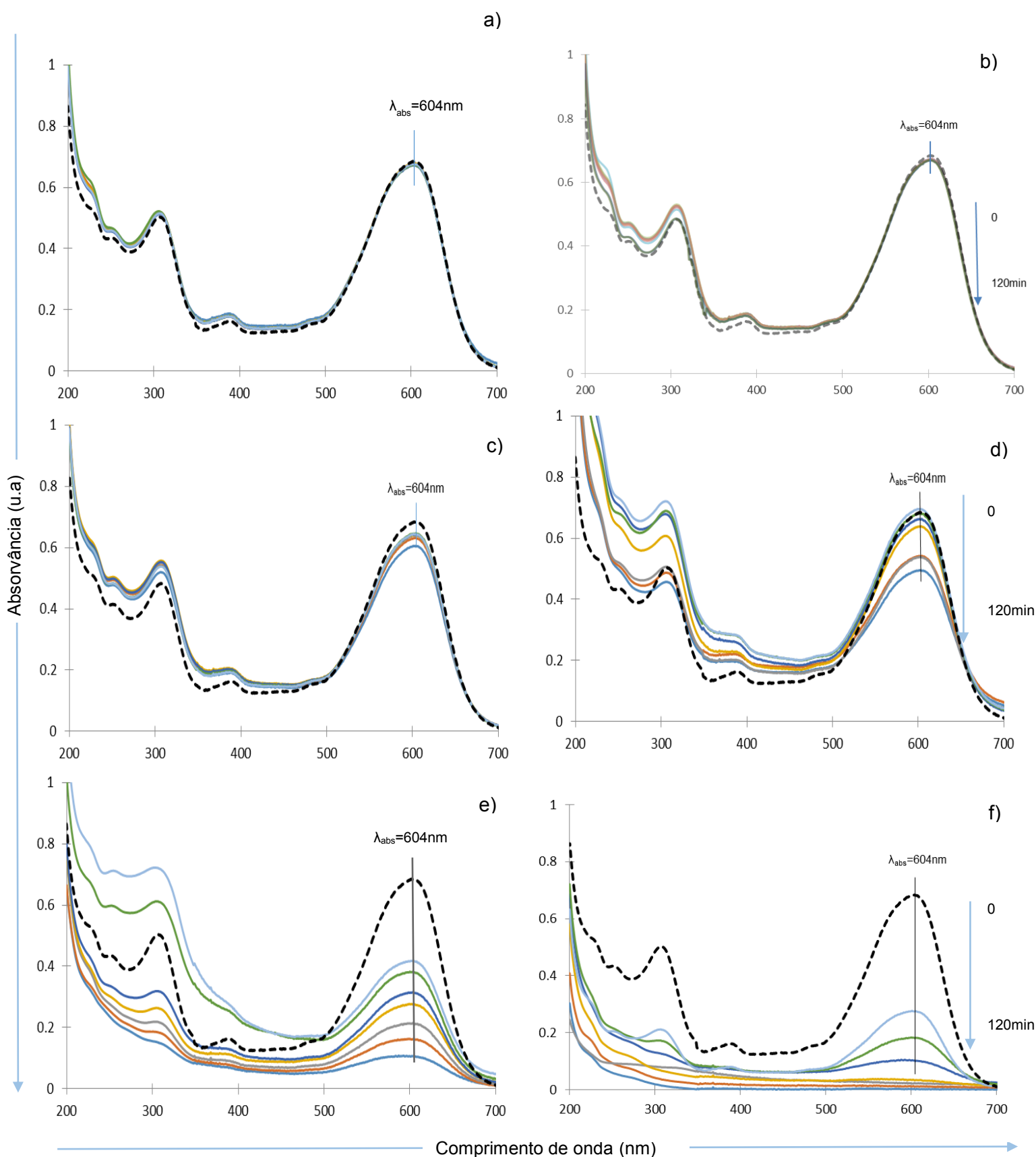


Figura 26 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de Remazol Azul RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada em g L^{-1} : a)0 b) 1×10^{-4} c) 5×10^{-4} d) 1×10^{-3} e)0,1 f)1. (----) Amostra não irradiada.

Da análise da Figura 26a) e 26b), correspondentes a uma concentração de 0 e 1×10^{-4} g L⁻¹ de TiO₂ adicionado, observa-se que a fotodegradação é praticamente nula, visto que os espectros apresentam o aproximadamente o mesmo valor de absorvância ao comprimento de onda máximo de absorção durante todo o período de irradiação. Nas Figuras 26c) e 26d) observa-se a diminuição da absorção a 604 nm acompanhado do aumento da absorção dos picos na zona do ultravioleta, enquanto que nas figuras 26e) e 26f) se observa também já o decréscimo claro das bandas do ultravioleta. Para as concentrações mais altas de TiO₂ (Figura 26e) e 26f)) a fotodegradação aproxima-se dos 100%, como é demonstrado a seguir na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO₂.

	Nome do Corante	Concentração de TiO ₂ em gL ⁻¹											
		0		0,0001		0,0005		0,001		0,1		1	
		Abs		Abs		Abs		Abs		Abs		Abs	
		604nm		604nm		604nm		604nm		604nm		604nm	
		deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.	deg.
	Remazol Azul RGB (Conc. = 30mgL ⁻¹)												
	não irradiado	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,6746	1,25	0,6693	2,04	0,6433	5,84	0,6943	0,00	0,4168	38,99	0,2752	59,72
	15	0,6728	1,53	0,6716	1,70	0,6466	5,35	0,6988	0,00	0,3808	44,26	0,1819	73,38
	30	0,6728	1,53	0,6698	1,97	0,6427	5,93	0,6629	2,97	0,3144	53,98	0,1024	85,01
	45	0,6787	0,66	0,6728	1,52	0,6416	6,09	0,6383	6,58	0,2760	59,60	0,0334	95,12
	60	0,6758	1,09	0,6716	1,69	0,6395	6,39	0,5369	21,42	0,2141	68,67	0,0243	96,44
	90	0,6771	0,89	0,6749	1,22	0,6310	7,64	0,5413	20,78	0,1624	76,22	0,0113	98,34
	120	0,6741	1,34	0,6699	1,94	0,6035	11,67	0,4938	27,73	0,1067	84,38	0,0034	99,50

Analisando a Tabela 5 verifica-se que, que as amostras que continham menor concentração de TiO₂, 0 e 1×10^{-4} gL⁻¹ a degradação não foi superior a 2%. Estes valores devem-se ao facto de a quantidade de TiO₂ ser tão pequena, que a sua reacção com a radiação não produz radicais hidroxilo suficientes para promover a degradação do Remazol Azul RGB. O composto sofre uma ligeira degradação, entre 1,25 a 1,34%, sob efeito exclusivo da luz, ie. por fotólise directa. Outro factor que pode influenciar a reacção é a forte cor da solução para esta concentração de corante, que apresentava uma cor azul escura, podendo assim dificultar a penetração da radiação na solução. A solução que continha 5×10^{-4} gL⁻¹ de TiO₂ apresenta 11,67% de degradação aos 120 minutos,

demonstrando assim que mesmo com pequenas quantidades de TiO_2 se consegue uma ligeira degradação do corante, podendo este valor ser aumentado se aumentasse o tempo de irradiação.

Para uma concentração de $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 verificou-se que após o tempo de 40 minutos no escuro a amostra já apresenta cerca de 38,9% de degradação. A olho nu verificou-se que a solução apresentava uma cor azul mais suave, quase esbranquiçada, devido à presença do TiO_2 . Aos 60 minutos de irradiação temos uma degradação de 68,67% e aos 120 minutos de 84,38%.

Para a concentração mais alta de TiO_2 , 1 gL^{-1} , a amostra recolhida ao tempo 0 minutos de irradiação apresenta uma diminuição de cor de 59,72%, verifica-se que a amostra apresenta um azul muito claro, comparando com a cor inicial. Pode ser degradação imediata na superfície do TiO_2 mas o mais provável é que seja diminuição do corante em solução por forte adsorção ao TiO_2 . Ao fim de 30 minutos a solução já apresenta 85,01% de degradação, e ao fim 60 minutos 96,44%. O tempo 90 minutos apresenta uma degradação quase total do corante, 98,34%, a solução já perdeu toda a cor azulada que tinha inicialmente, e a esta altura possui um aspecto branco opaco, devido ao TiO_2 presente em suspensão na solução. Na literatura, a informação a cerca da degradação deste corante é escassa Kurbus *et al.* (2003) [107] avaliaram a eficiência da sua descoloração por três processos de oxidação avançada ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Os resultados de descoloração obtidos pelos três processos demonstram que o corante “Reactive Blue 220” foi o que apresentou maior dificuldade de degradação, sendo necessários 120 min para descoloração superior a 99% através dos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$.

Importa relembrar que antes de registar o espectro de absorção das amostras irradiadas todo o TiO_2 é retirado das amostras por centrifugação e filtração pelo que o fotocatalisador nunca pode influenciar a absorvância da amostra.

A Figura 27 representa, em síntese, as percentagens de fotodegração, para cada solução nos tempos em que foram colhidas as amostras, 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

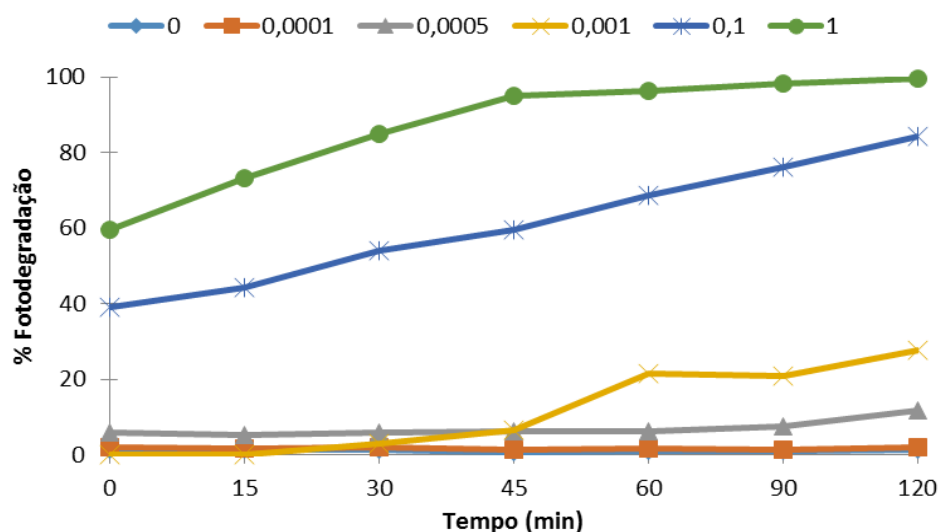


Figura 27 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB em água ao longo de 120 minutos de irradiação, para as diferentes concentrações de TiO_2 .

Verifica-se assim, na Figura 27 que as percentagens de degradação do corante, aumentam de acordo com o aumento da concentração de TiO_2 . Apesar da solução corada apresentar uma cor bastante escura, verifica-se que com uma quantidade adequada de TiO_2 esta se degrada totalmente.

3.1.3 Remazol carbon RGB

Na Figura 28 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado.

Ao observar o espectro verificámos na região visível que a solução do corante apresenta uma absorção de ~ 500 a 700 nm , sendo o seu comprimento de onda de absorção máximo 598 nm . Foi observada a presença de picos, na região UV, que correspondem à absorvância característica para anéis aromáticos, estruturas comuns em moléculas de corantes. O segundo pico corresponde a 598 nm , absorvância correspondente às ligações azo, também presentes na estrutura do corante analisado, o qual, foi utilizado para as análises subsequentes de descoloração.

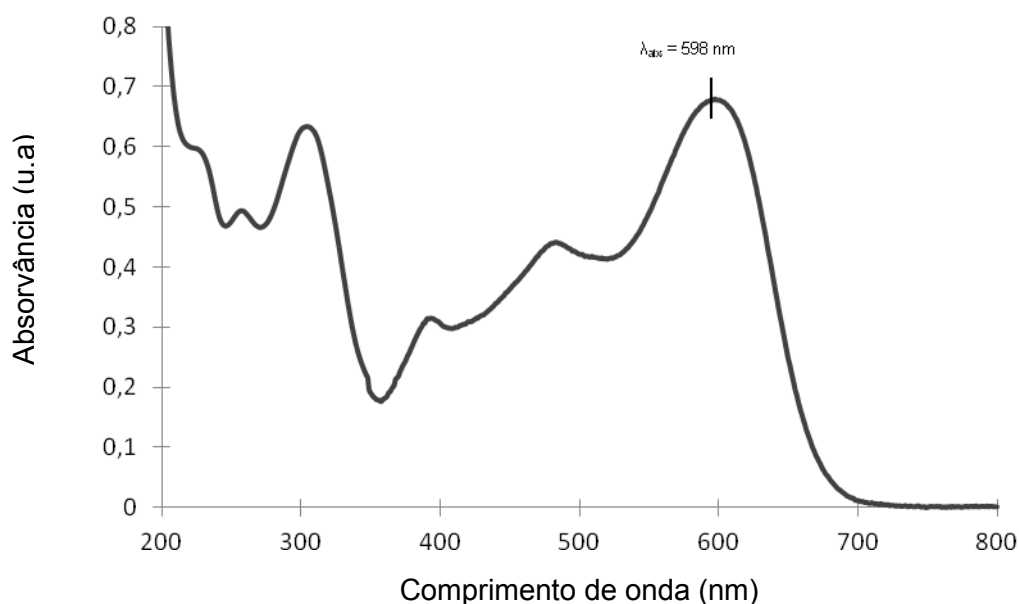


Figura 28 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de Remazol Carbon RGB em água. Amostra não irradiada.

Durante a realização dos ensaios observamos que a solução foi alterando a sua coloração desde a adição do TiO₂ até ao final dos 120 minutos de irradiação. A solução aquosa de 30mg L⁻¹ Remazol Carbon RGB apresenta uma cor azul muito forte, tal como o Remazol Azul RGB, visto a possuírem um constituinte comum (Figura 29a)); quando se adiciona o TiO₂, a solução torna-se ligeiramente mais clara, mas opaca (Figura 29b)); no final dos 120 minutos de irradiação com 1gL⁻¹ de TiO₂ a solução apresenta uma cor azul clara (Figura 29c)), mas após a centrifugação verificou-se que essa cor se deve ao facto do TiO₂ se encontrar coberto com o corante.

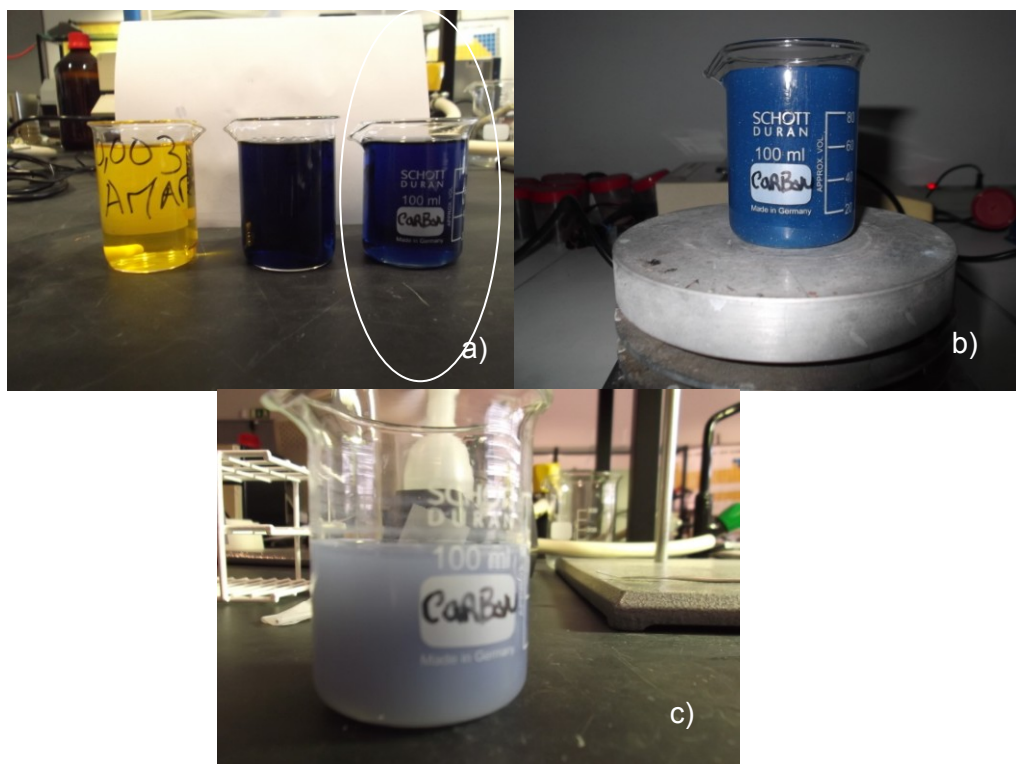


Figura 29 - Solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB: a) solução sem TiO_2 , b) solução com 1 g L^{-1} de TiO_2 , no escuro, c) solução depois de 120 minutos de irradiação.

A Figura 30 mostra os espectros de absorvância da solução de corante Remazol Carbon RGB em água quando irradiada ao longo de 120 minutos, com diferentes concentrações de TiO_2 .

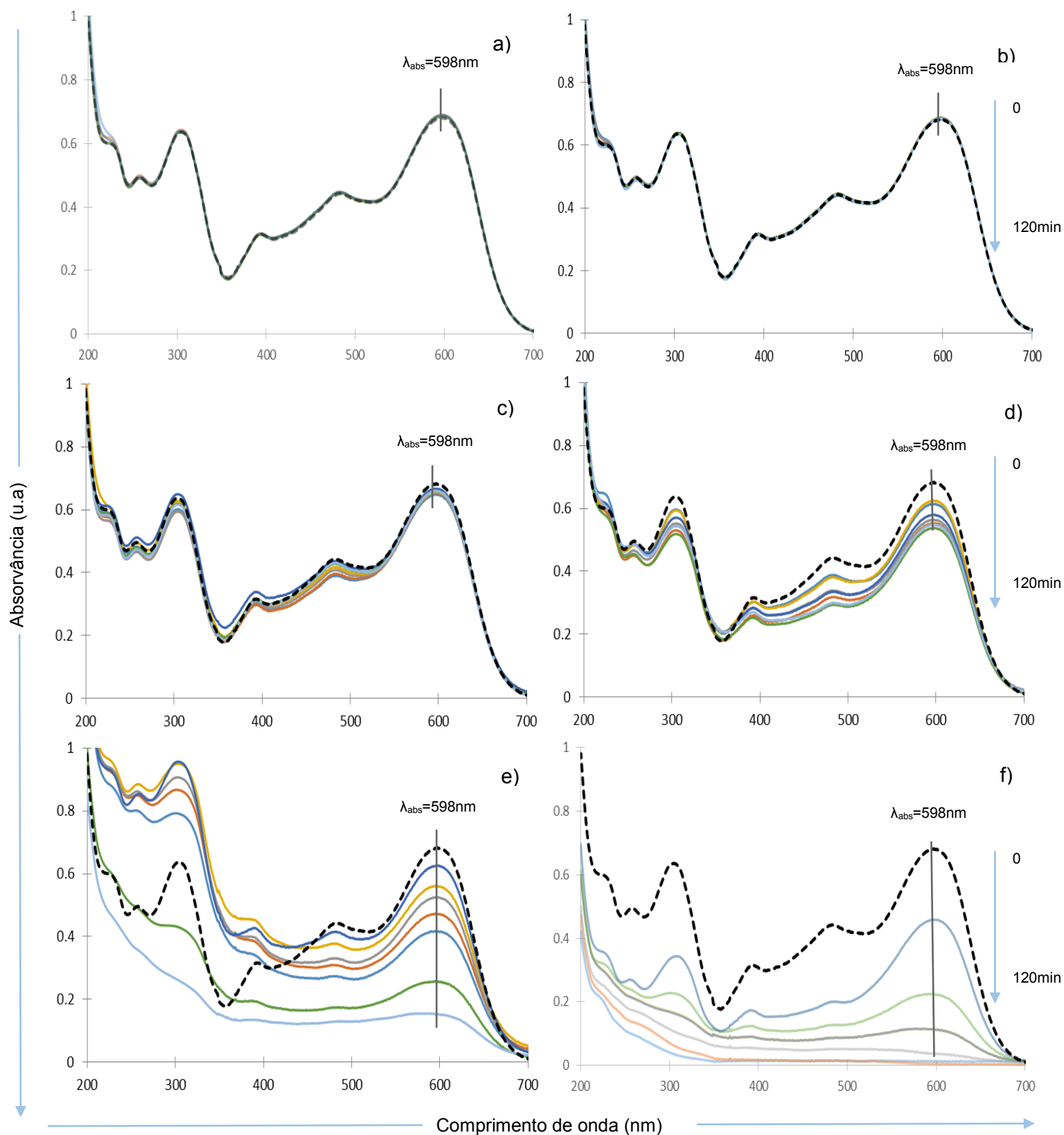


Figura 30 Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO₂ adicionada em: a) 0 b) 1x10⁻⁴ c) 5x10⁻⁴ d) 1x10⁻³ e) 0,1 f) 1 g L⁻¹. (----) Amostra não irradiada.

É bastante evidente que para as concentrações mais baixas, 0 e 1×10^{-4} gL⁻¹ de TiO₂, não houve qualquer tipo de degradação visto que os espectros são todos coincidentes com o espectro da amostra não irradiada. Para a concentração de 5×10^{-4} gL⁻¹, já se verifica uma ligeira diferença de espectro indicando que ocorre degradação apesar de ser mínima. A partir da concentração de 0,001gL⁻¹ é que se verifica diferenciação entre os espectros, o que significa que a partir desta concentração, ocorreu fotodegradação do corante na água. Na concentração de 1gL⁻¹ os espectros estão bem delineados e separados, os espectros correspondentes ao tempo 90 e 120 minutos, são praticamente linhas rectas tangentes ao eixo do x, indicando degradação completa, e solução incolor. Os resultados que comprovam o que foi descrito estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de TiO₂.

	Nome do Corante	Concentração de TiO ₂ em gL ⁻¹											
		0		0,0001		0,0005		0,001		0,1		1	
		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.
		598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.
	Remazol Carbon RGB (Conc. = 30mgL ⁻¹)												
	não irradiado	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,6888	0	0,6835	0	0,6601	2,16	0,5480	8,39	0,1525	8,19	0,4587	32,60
	15	0,6874	0	0,6866	0	0,6605	2,94	0,5369	9,94	0,2571	17,63	0,2241	67,07
	30	0,6889	0	0,6843	0	0,6658	3,01	0,5794	14,86	0,6248	22,94	0,0372	94,53
	45	0,6838	0	0,6844	0	0,6574	3,40	0,6234	17,18	0,5606	30,67	0,0055	99,20
	60	0,6880	0	0,6843	0	0,6547	3,80	0,5637	18,84	0,5245	38,73	0,0126	98,15
	90	0,6908	0	0,6874	0	0,6530	4,05	0,5523	19,48	0,4718	62,22	0,0136	98,00
	120	0,6895	0	0,6843	0	0,6469	4,94	0,6129	21,10	0,4169	77,59	0,0113	98,35

A Tabela 6 apresenta os cálculos da fotodegradação. Para a concentração de 0 gL⁻¹ todos os valores são negativos, demonstrando que não existe degradação do corante (estes valores estão representados a zero). Para as concentrações 0 e 0,0001 gL⁻¹ não se verifica fotodegradação, no entanto as absorvâncias registadas vão aumentando, devido ao aquecimento provocado pela lâmpada que leva à evaporação da amostra, aumentando a concentração da solução. Para este composto não se verifica fotólise directa. As percentagens de fotodegradação mais significativas resultam das concentrações

mais elevadas de TiO_2 , respectivamente $0,1 \text{ gL}^{-1}$ com 77,59% de degradação e para 1 gL^{-1} 98,35% de degradação.

A Figura 31 mostra as percentagens de fotodegradação ao longo do tempo em que foram recolhidas as amostras.

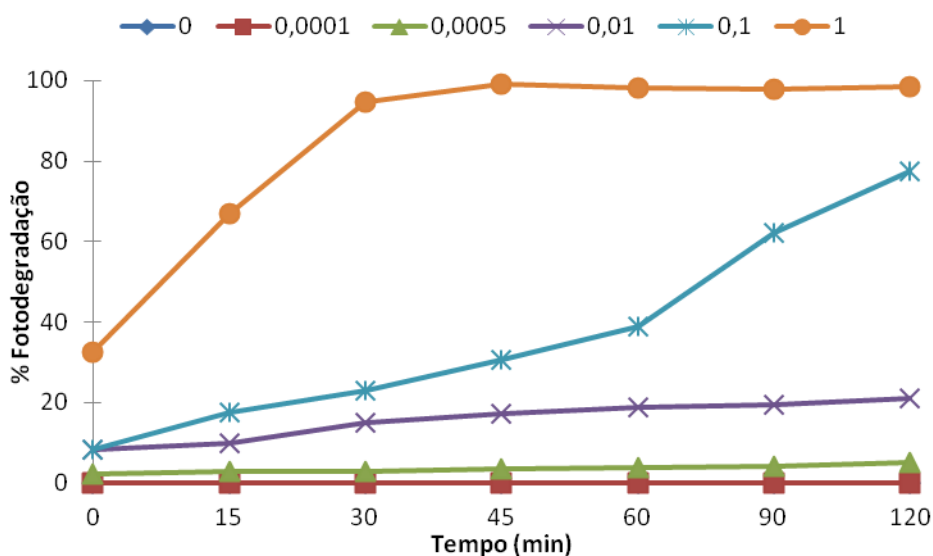


Figura 31- Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo, para as diferentes concentrações de TiO_2 .

Verifica-se claramente que para este corante a percentagem de degradação também aumenta com o aumento da concentração de TiO_2 .

3.1.4 Síntese de Resultados da Variação de Concentração de TiO_2

A Figura 32 apresenta uma síntese dos resultados obtidos para os três corantes azo em estudo, em função da variação da concentração de TiO_2 . Compara-se para os três corantes a percentagem de fotodegradação máxima atingida ao fim de 120, 60 e 30 minutos de irradiação.

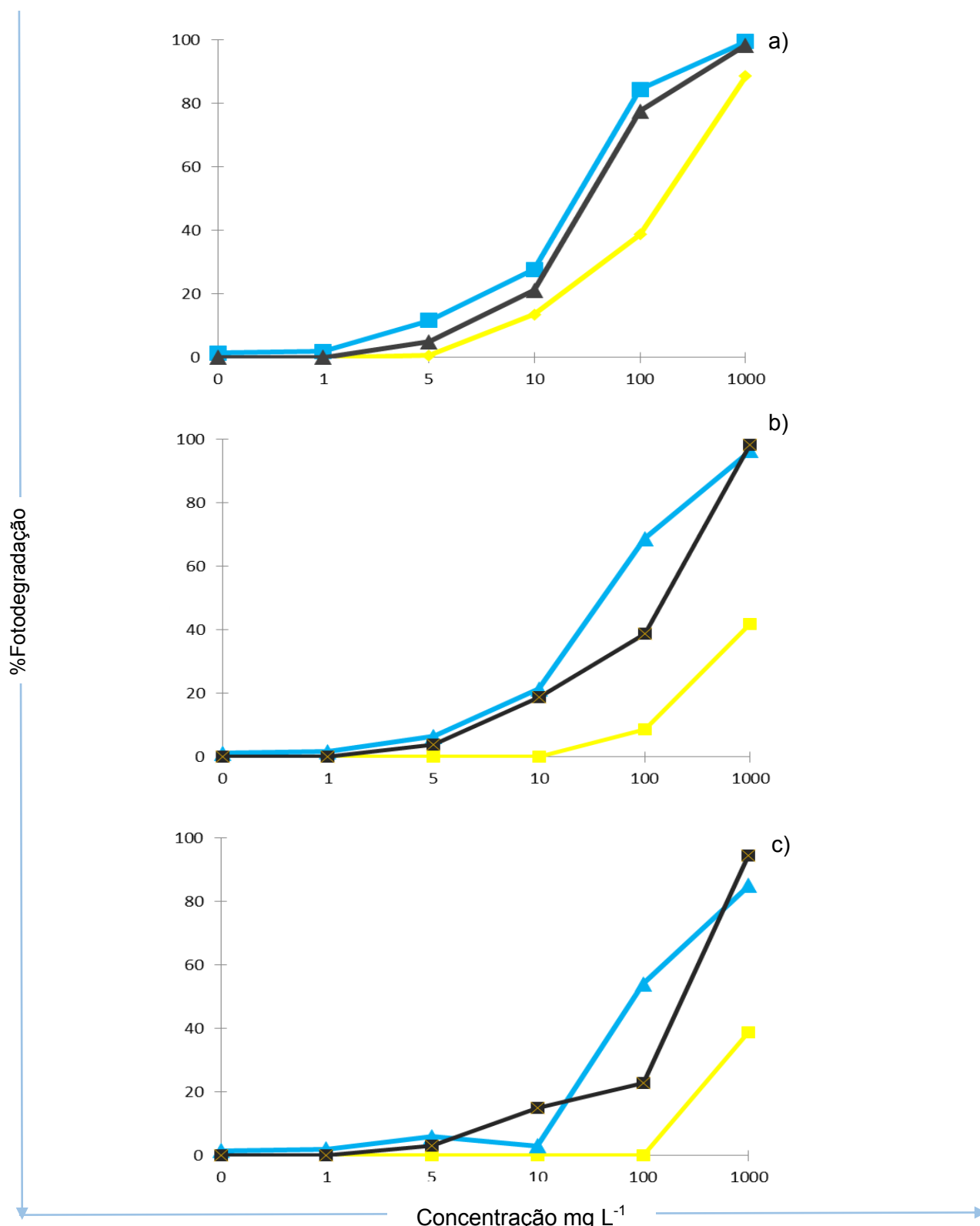


Figura 32 - Percentagem de Degradação para o Remazol Amarelo Ouro RGB (—), Remazol Azul RGB (—) e Remazol Carbon RGB (—), com variação da concentração de TiO_2 ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.

Da Figura 32 pode-se concluir que os dois corantes azo mais escuros, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, apresentam velocidades de degradação semelhantes, visto que seguem os dois a mesma tendência ao longo do tempo, chegando a atingir aproximadamente 100% de degradação ao fim dos 60 minutos de irradiação (Figura 32b)). Este facto pode ser explicado pela constituição dos dois corantes que partilham o mesmo composto, o C.i. Reactive black 5. Aos 30 minutos verifica-se que o Remazol Carbon RGB apresenta uma degradação mais rápida, atingindo 94% de fotodegradação (Figura 32c)). O Remazol Amarelo Ouro RGB, apresenta uma cinética de degradação inferior aos outros corantes, sendo que só aos 120 minutos e com 1 gL^{-1} de TiO_2 atinge uma elevada percentagem de degradação, mas mesmo assim inferior aos restantes (Figura 32a)). Este valor de degradação poderá ser aumentando caso se aumente o tempo de irradiação, tal como a concentração de dióxido de titânio; o que obviamente é válido para qualquer dos três corantes. Por outro lado também podemos concluir que a hipótese de a cor forte do corante impedir a penetração da luz e prejudicar a fotodegradação do corante não se confirma (pelo menos desta forma simples) pois neste caso e ao contrário do esperado, é o corante mais claro (o amarelo ouro) onde a percentagem de degradação é inferior. Este factor pode ser relevante mas para um mesmo corante, quando apenas se varia a sua concentração. Quando se compara a degradação de vários corantes, a resistência e cada estrutura química ao ataque dos radicais OH^\bullet é predominante.

Como conclusão geral do estudo da variação da concentração de dióxido de titânio, verificamos que a fotodegradação de cada uma das soluções coradas é eficiente, se for adicionado TiO_2 à solução em quantidade suficiente, desde que estas estejam em contacto com luz UV, de forma a gerar quantidade suficiente de radicais hidroxilo para promover a degradação dos compostos em compostos mais simples e a solução seja irradiada por tempo suficiente. Deste modo, conclui-se que para cada efluente a ser descontaminado por este tipo de processo, a quantidade óptima de TiO_2 tem de ser determinada de forma a evitar o uso desnecessário, em excesso, de catalisador e também para assegurar a total absorção dos fotões irradiação, a fim de alcançar uma fotoremediação eficiente.

3.2 Variação da Concentração de Corante

O estudo da variação de corante torna-se importante, porque muitas das vezes as concentrações de corantes nos efluentes das indústrias têxteis não são conhecidos com exactidão. Como tal é necessário variar as concentrações para averiguar se o TiO_2 é realmente eficiente, quando as concentrações de corante são mais elevadas e para adequar a quantidade de fotocatalisador à concentração do corante.

Utilizaram-se as seguintes concentrações: 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mgL^{-1} , e utilizou-se $0,1\text{gL}^{-1}$ de TiO_2 . Selecionou-se esta quantidade de fotocatalisador, pois sendo um décimo da máxima testada (ver 3,2) foi na maioria dos casos suficiente para obter rendimentos de fotodegradação bastante elevados no moderado tempo de irradiação testado (120 minutos) ou rendimentos mais elevados podem facilmente ser atingidos aumentando o tempo de irradiação.

3.2.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

Na Figura 33 apresentam-se os espectros de absorção das soluções aquosas de 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado.

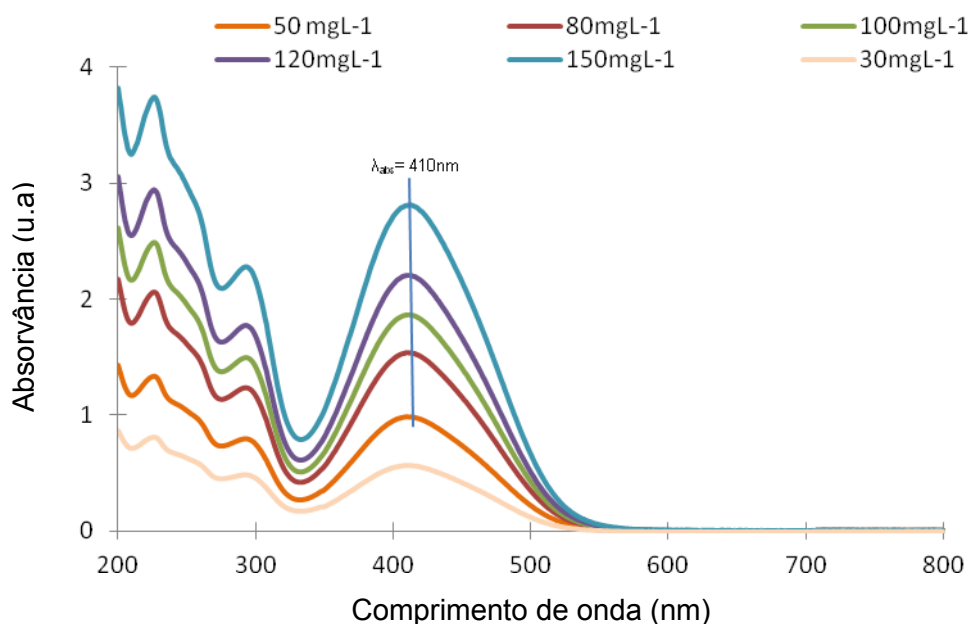


Figura 33 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L^{-1} . Amostra não irradiada.

Da Figura 33 retirou-se os valores de absorvância máxima, para cada amostra no comprimento de onda de 410 nm, como se pode verificar na Tabela 5. Confirmou-se que o comprimento de onda máximo de absorção se mantém com o aumento da concentração.

Depois de se adicionar o TiO_2 , as amostras ficaram no escuro durante 40 minutos. Findo este tempo, colocaram-se as soluções a irradiar durante 120 minutos, de onde foram feitas colheitas nos tempos já anteriormente referidos. Os espectros resultantes dessas colheitas são apresentados na Figura 34.

Da análise da Figura 34 observa-se que o corante não apresenta nenhum desvio do comprimento de onda máximo de absorção com o aumento da concentração. A invariabilidade de forma do espectro com o aumento da concentração já tinha sido observada na Figura 22. Estamos em condições de afirmar que em toda a gama de concentrações estudadas (até 150 mgL^{-1}) apenas existem monómeros do corante em solução e são estas espécies responsáveis pelo espectro de absorção observado. É bastante evidente ao analisar os espectros que quanto maior for a concentração de corante, menor é a eficiência do TiO_2 na degradação. Ao efectuar os cálculos, apresentados na Tabela 7 confirma-se exactamente isso.

Os cálculos de degradação, apresentados na Tabela 7 indicam-nos que para as concentrações de 50 e 80 mgL^{-1} ao fim dos 120 minutos, são alcançadas as percentagens de degradação de corante de 38,9 e 32,32% respectivamente. Enquanto para 30 mgL^{-1} se tinham observado 88,51%. As restantes concentrações apresentam valores muito inferiores, indicando assim que a degradação para concentrações muito altas de amarelo ouro, com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 , não é eficiente para este tempo de irradiação. Para solucionar esta questão, poder-se-ia aumentar o tempo de irradiação, ou então aumentar a quantidade de TiO_2 adicionada logo de início. À medida que a concentração inicial do corante aumenta, as moléculas de corante foram adsorvidas na superfície do catalisador, em consequência a formação de radicais hidroxilo foi reduzida uma vez que os locais activos do catalisador foram ocupados por corante.

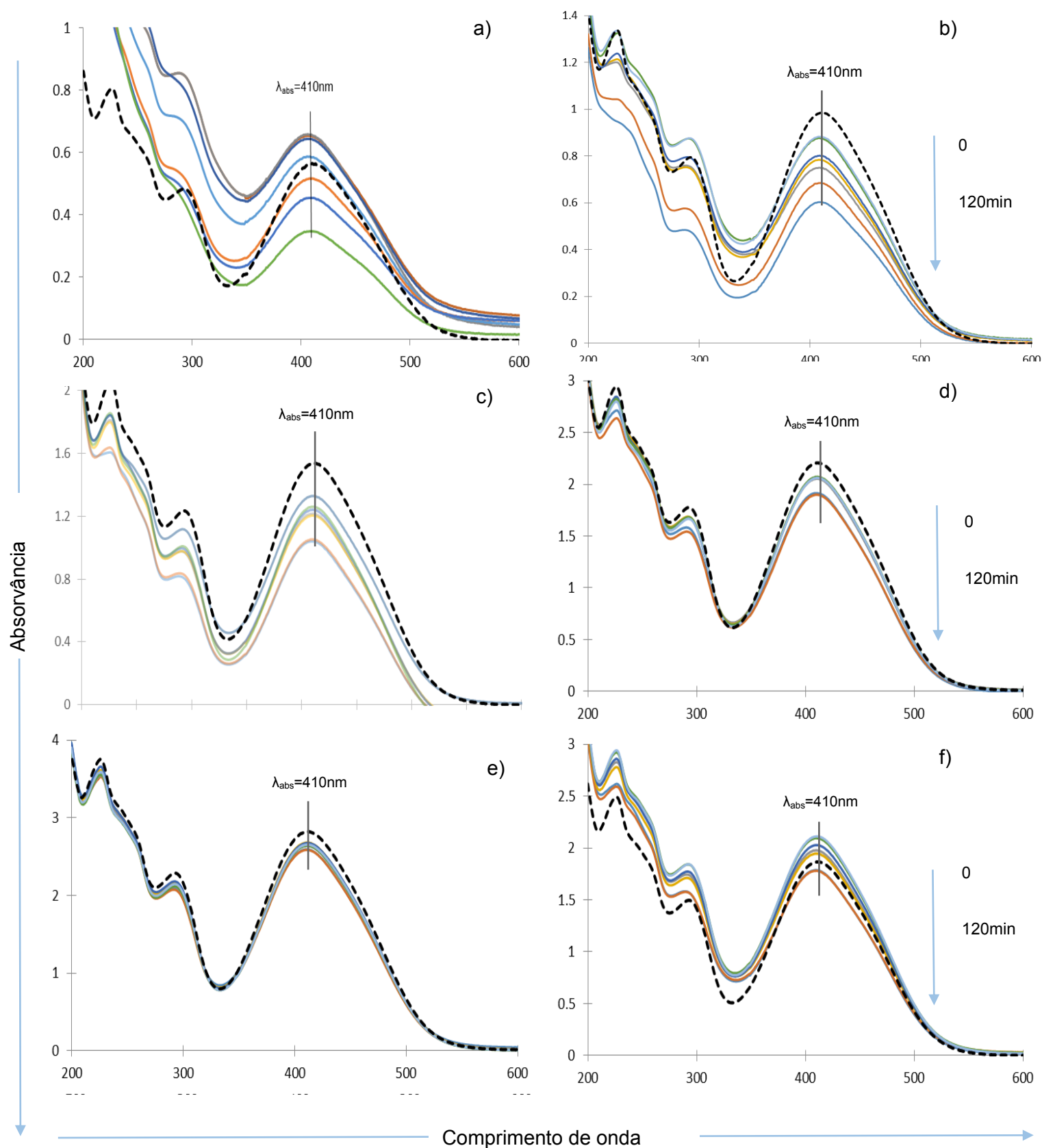


Figura 34 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio. Concentração de TiO_2 adicionada 0,1 g L⁻¹. Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L⁻¹. (----) Amostra não irradiada.

Tabela 7 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.

Nome do Corante		Concentração de Corante em gL ⁻¹									
Remazol Amarelo	Ouro RGB Conc. TiO ₂ =0,1mgL ⁻¹	50		80		100		120		150	
		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.
		n irradiado	0,9863	-	1,5387	-	1,8664	-	2,2030	-	2,8125
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,8817	10,61	1,3296	13,59	2,0613	6,43	2,6531	5,67	2,1114	0,00
	15	0,8752	11,26	1,2613	18,03	2,0717	5,96	2,6379	6,21	2,0951	0,00
	30	0,7999	18,90	1,2426	19,25	2,0669	6,18	2,6718	5,00	2,0275	0,00
	45	0,7832	20,60	1,2185	20,81	2,0637	6,32	2,6790	4,75	1,9459	0,00
	60	0,7485	24,11	1,2049	21,70	2,0543	6,75	2,6407	6,11	1,9779	0,00
	90	0,6851	30,54	1,0533	31,55	1,8983	13,83	2,5870	8,02	1,7866	4,27
	120	0,6025	38,91	1,0415	32,32	1,9138	13,12	2,5935	7,78	1,7814	4,55

A Figura 35 apresenta a evolução das percentagens de fotodegradação com o tempo de irradiação, quando se aumenta a concentração do corante Remazol Amarelo Ouro RGB em solução aquosa, ao longo do tempo.

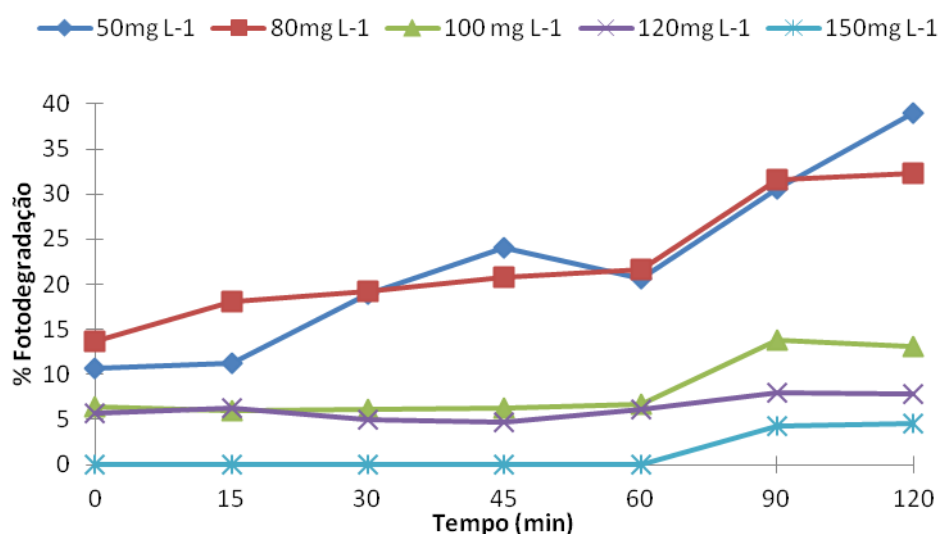


Figura 35 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo de 120 minutos de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. Concentração de TiO₂ 0,1 gL⁻¹. Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹.

Na Figura 35 verifica-se que a percentagem de fotodegradação não ultrapassa os 38% para uma concentração de corante de 50 mg L^{-1} . As concentrações mais altas de corante apresentam percentagens de degradação bastante inferiores não ultrapassando os 10% para a concentração de 100 mg L^{-1} de corante em solução aquosa. A solução com concentração de corante igual a 150 mg L^{-1} não apresenta qualquer degradação até ao tempo 60 minutos, e não atinge os 5% aos 120 minutos.

3.2.2 Remazol Azul RGB

Na Figura 36 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado.

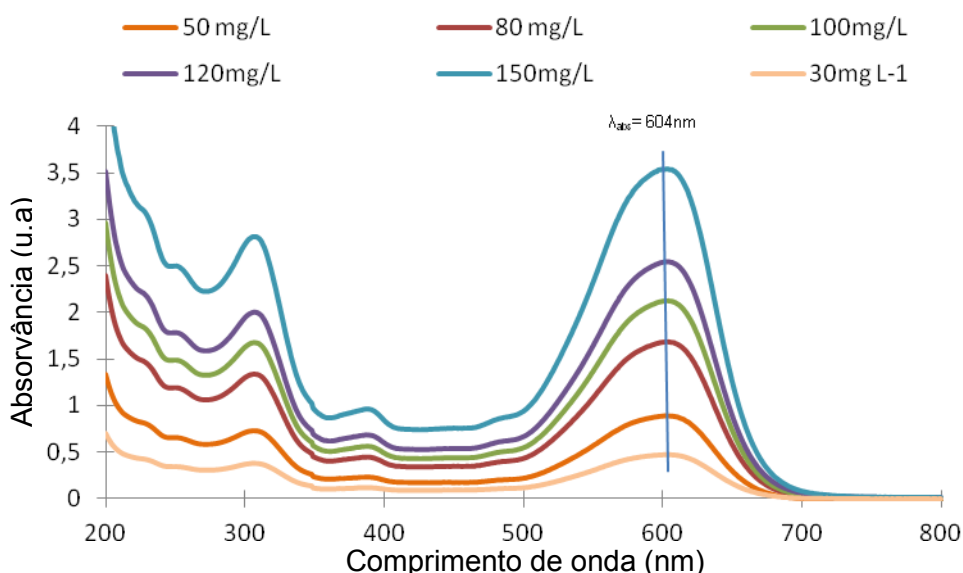


Figura 36 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L^{-1} . Amostra não irradiada.

Após a leitura dos espectros não irradiados retiraram-se os valores de absorção máximos ao comprimento de onda de 604nm, para calcular posteriormente as percentagens de fotodegradação.

De seguida as amostras foram colocadas no escuro durante 40 minutos com uma concentração de TiO_2 de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Os tempos de recolha das amostras foram os mesmos do método anterior, para os quais se obteve os espectros apresentados na Figura 37.

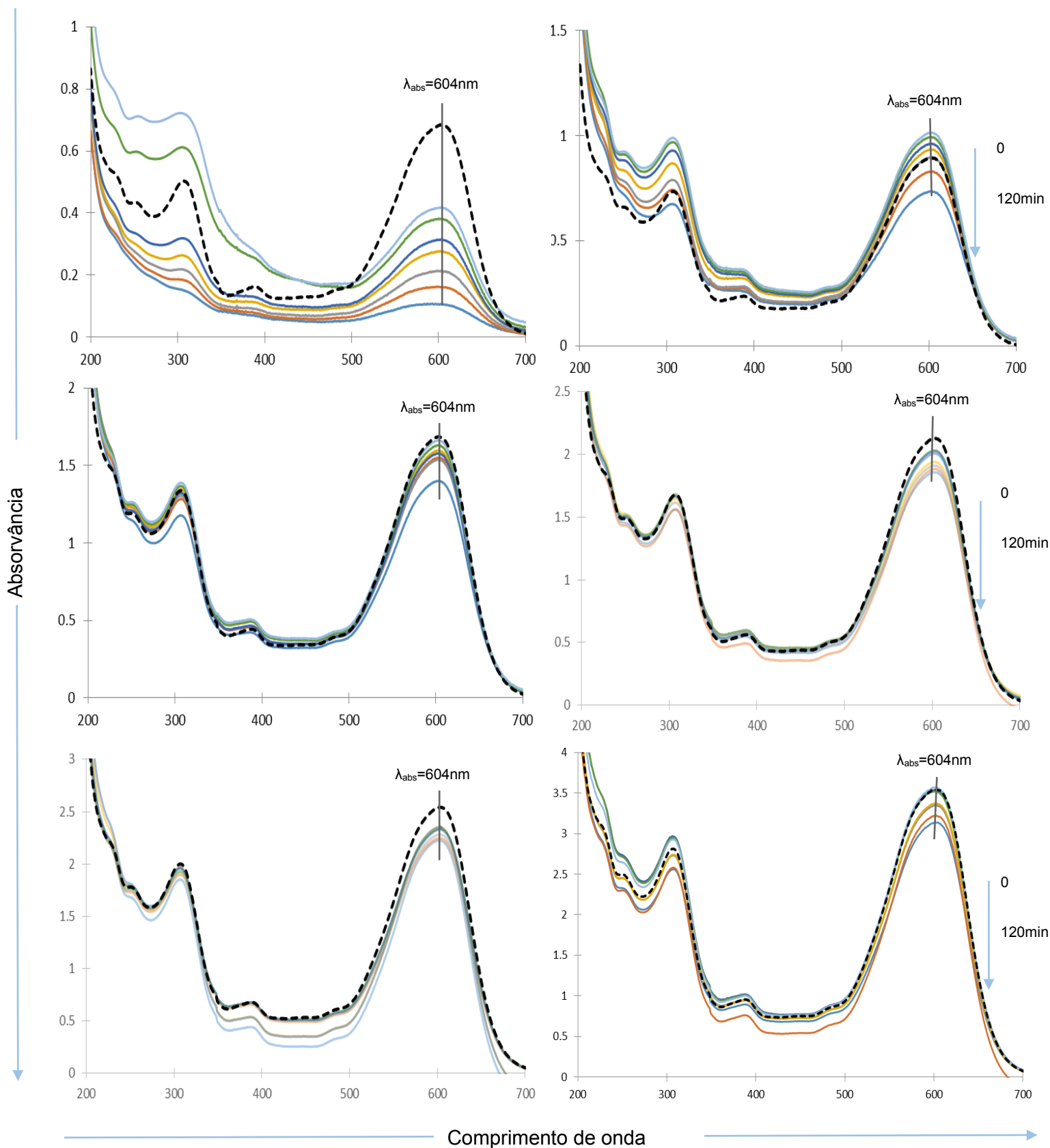


Figura 37 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio. Concentração de TiO_2 adicionada $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L^{-1} . (----) Amostra não irradiada.

Ao analisar os espectros da Figura 37 verificou-se que quanto maior for a concentração do corante Remazol Azul RGB, maior será a sua absorvância ao máximo de absorção, isto deve-se ao facto de a solução ser mais escura e de um azul mais intenso à medida que se aumenta a concentração de corante. Quanto mais escura for a solução maior é a dificuldade de penetração da luz na solução, dificultado assim o processo de fotodegradação. Sendo que é verificado que quanto menor é a concentração de corante maior é a percentagem de degradação da solução quando em contacto com a radiação.

Para aumentar a eficiência da degradação seria aconselhado utilizar concentrações de TiO_2 mais altas ou então aumentar o tempo de irradiação.

A Tabela 8 apresenta os valores de absorção máxima para o comprimento de onda de 604 nm e a respectiva percentagem de degradação correspondente a cada tempo de recolha de uma amostra.

Tabela 8 Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.

Nome do Corante		Concentração de Corante em gL^{-1}									
Remazol Azul RGB Conc. $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{mgL}^{-1}$	n irradiado	50		80		100		120		150	
		Abs ($\lambda_{\text{máximo}}$)	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		604nm	Deg.	604nm	Deg	604nm	Deg	604nm	Deg	604nm	Deg.
	n irradiado	0,89	-	1,68	-	2,13	-	2,54	-	3,54	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	1,01	0	1,66	1,46	2,03	4,72	2,36	7,08	3,56	-0,77
	15	0,99	0	1,63	3,27	2,03	4,52	2,34	7,88	3,51	0,76
	30	0,96	0	1,58	6,44	2,01	5,65	2,35	7,51	3,54	0,01
	45	0,93	0	1,59	5,33	1,94	8,74	2,35	7,41	3,37	4,74
	60	0,89	0	1,54	8,82	1,91	10,15	2,28	10,15	3,34	5,47
	90	0,83	7,13	1,55	8,01	1,88	11,46	2,25	11,57	3,22	9,12
	120	0,73	17,86	1,40	16,88	1,86	12,72	2,22	12,45	3,14	11,34

A maior percentagem de fotodegradação foi atingida com uma concentração de 50mgL^{-1} , chegando quase aos 18%, as concentrações de 80 e 100mg L^{-1} , apresentam respectivamente 16,88% e 12,72% de fotodegradação. Para a concentração de 120mg L^{-1} atingiu-se 12,45% e 11,34% para a concentração de 150mg L^{-1} de corante.

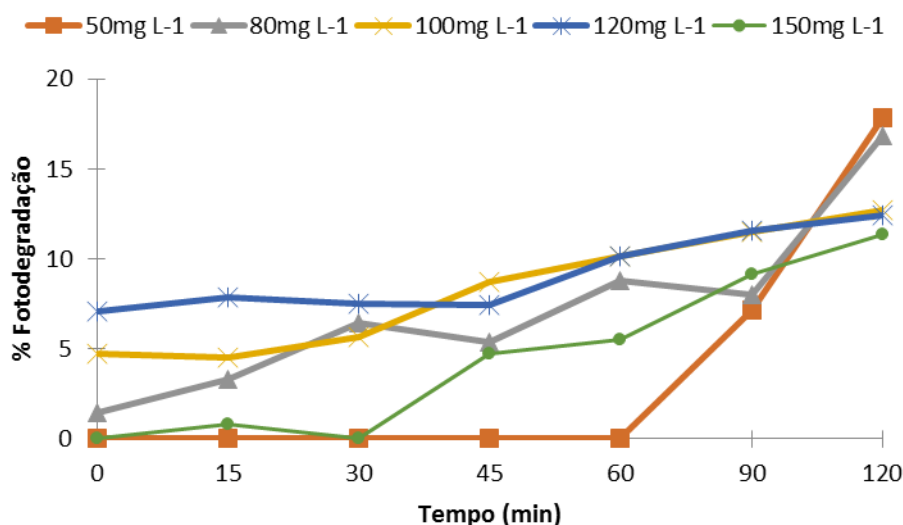


Figura 38 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO₂ 0,1 gL⁻¹. Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹.

Ao realizar o estudo da variação da concentração de corante em efluente modelo, verificámos que a concentração de 30mgL⁻¹ de Remazol Azul RGB foi a que obteve melhores resultados de fotodegradação. A eficiência diminui drasticamente para concentrações superiores deste corante. À medida que a concentração inicial do corante aumenta, as moléculas de corante foram adsorvidos sobre a superfície do catalisador, em consequência da formação de radicais hidroxilo foi reduzido uma vez que os locais activos do catalisador foram ocupados por corante. A eficiência do processo pode obviamente ser melhorada aumentando o tempo de irradiação ou a quantidade de fotocatalizador. Pode-se dizer a partir deste estudo que este tratamento de efluentes pode provavelmente vir a ser aplicado em escala real, desde que a concentração de corante ou corantes, ou neste caso a quantidade de cor existente no efluente não seja superior a 30 mgL⁻¹.

3.2.3 Remazol Carbon RGB

Na Figura 39 apresentam-se os espectros de absorção das soluções aquosas de 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹ de Remazol Carbon RGB em água não irradiado e sem TiO₂ adicionado.

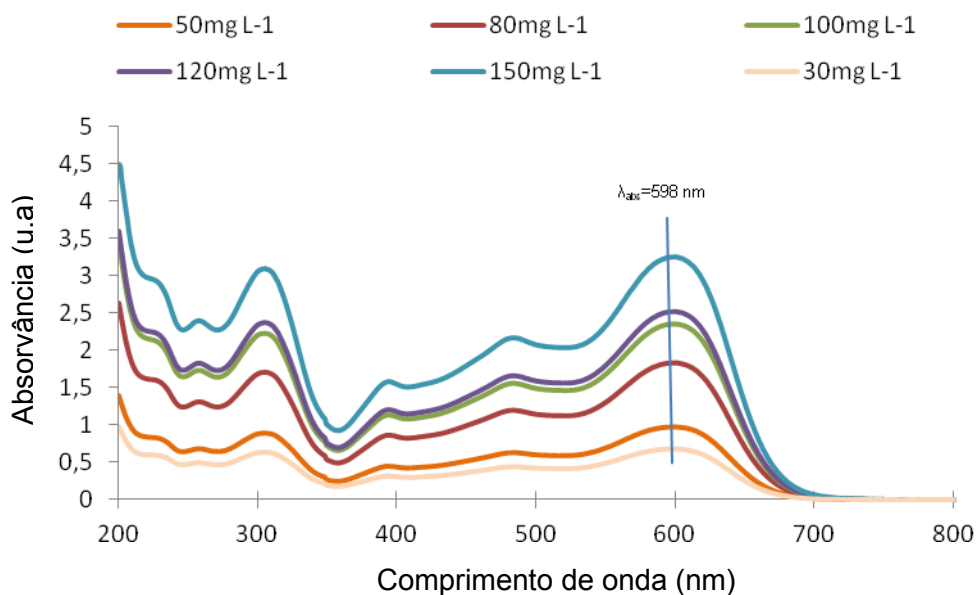


Figura 39 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB em água. Concentração de corante 30, 50, 80, 100, 120 e 150 mg L⁻¹. Amostra não irradiada.

Ao analisar os espectros da Figura 39 verificou-se, à semelhança do que acontece com os outros dois corantes, que quanto maior for a concentração do corante Remazol Carbon RGB, maior será a sua absorvância ao máximo de absorção, isto deve-se ao facto de a solução ser mais escura à medida que se aumenta a concentração de corante.

De seguida efectuaram-se os procedimentos para este estudo como referido anteriormente e analisam-se as colheitas no espectrofotómetro de onde se obtêm os espectros apresentados na Figura 40.

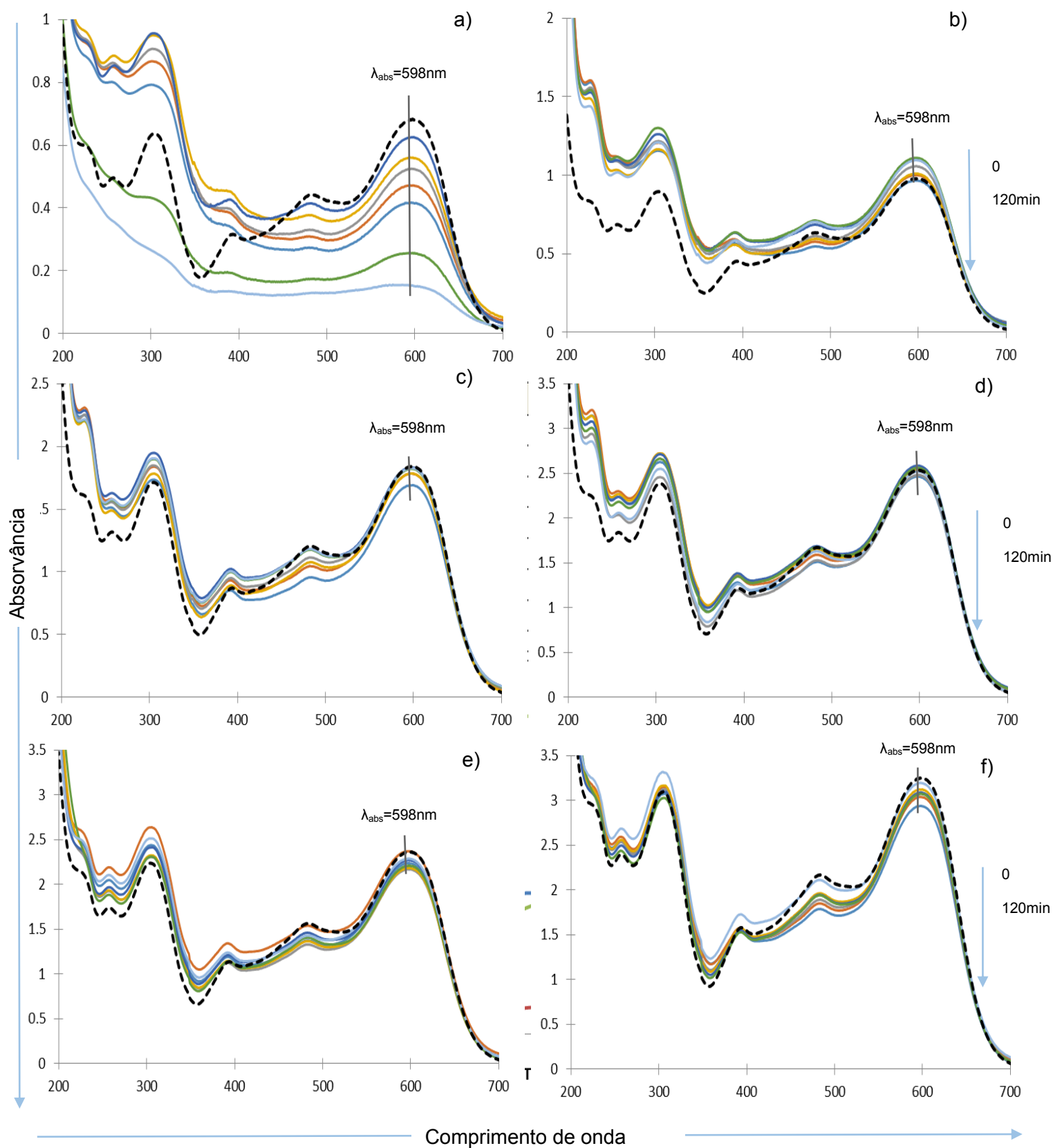


Figura 40 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB em água. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO₂ adicionada 0,1 g L⁻¹. Concentração de corante a)30 b)50 c)80 d)100 e)120 f)150 mg L⁻¹. (----) Amostra não irradiada.

Ao analisar os espectros da Figura 40 verificou-se que quanto mais escura for a solução (ie, maior sua absorvância ao máximo de absorção) maior é a dificuldade de penetração da luz na solução, dificultando assim o processo de degradação. Sendo que é verificado que quanto menor é a concentração de corante maior é a % de degradação da solução quando em contacto com a radiação. De facto o processo de fotodegradação só tem eficiência significativa para a concentração mais baixa do corante.

A Tabela 9 apresenta os valores de absorção máxima para o comprimento de onda de 598 nm e a respectiva percentagem de degradação correspondente a cada tempo de recolha de uma amostra.

Tabela 9- Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e concentrações de Corante.

Nome do Corante		Concentração de Corante em gL ⁻¹									
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Remazol Carbon RGB Conc. TiO ₂ = 0,1mgL ⁻¹	50		80		100		120		150	
		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.
	não irradiado	0,98	-	1,84	-	2,36	-	2,53	-	3,25	-
0		1,0957	1,71	1,8314	0,53	2,5853	0	2,3712	0	3,1940	0
15		1,1100	3,99	1,8301	0,61	2,5603	3,00	2,2888	0	3,1197	0
30		1,0981	4,96	1,8272	0,76	2,5411	3,81	2,2697	0	3,0882	0
45		1,0097	5,08	1,8212	1,08	2,5350	5,18	2,2376	0	3,0843	0
60		1,0577	5,42	1,7848	3,07	2,5180	6,37	2,2093	0,41	3,0734	0
90		1,0027	6,50	1,7845	3,08	2,4834	7,49	2,1829	1,77	3,0383	0
120		0,9660	9,62	1,6900	8,21	2,4636	8,16	2,1672	2,56	2,9369	1,18

Da Tabela 9 verifica-se que as percentagens de degradação do corante Remazol Carbon RGB são muito pequenas, nunca são superiores a 10%. A maior percentagem de fotodegradação foi atingida com uma concentração de 50mgL⁻¹, chegando aos 9,62%, as concentrações de 80 e 100 mg L⁻¹, apresentam respectivamente 8,21% e 8,16% de fotodegradação. Para a concentração de 120 mg L⁻¹ atingiu-se 2,56% e 1,18% para a concentração de 150 mg L⁻¹ de corante. A Figura 41 apresenta uma síntese dos resultados obtidos neste estudo, para o Corante Remazol Carbon RGB, ao longo do tempo de irradiação.

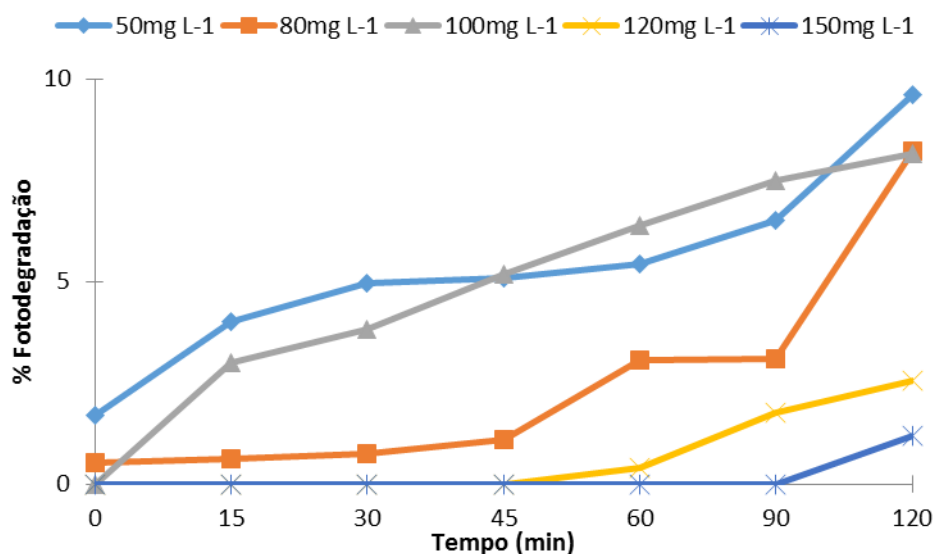


Figura 41 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ gL}^{-1}$. Concentração de corante: 50, 80, 100, 120 e 150 mg L^{-1} .

Visto que a solução deste corante apresenta a cor preta podemos concluir que os baixo níveis de degradação obtidos, como se verifica na Figura 41, se devem ao facto de a cor da solução não permitir uma distribuição homogênea da luz na solução impedindo assim que esta degrade, de forma a perder toda a sua cor. À medida que a concentração inicial do corante aumenta, as moléculas de corante foram adsorvidos sobre a superfície do catalisador, em consequência da formação de radicais hidroxilo foi reduzido uma vez que os locais activos do catalisador foram ocupados por corante.

3.2.4 Síntese dos resultados do estudo da variação da concentração do corante

A Figura 42 representa um resumo das percentagens de degradação resultantes do estudo da variação da concentração do corante em solução aquosa com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 .

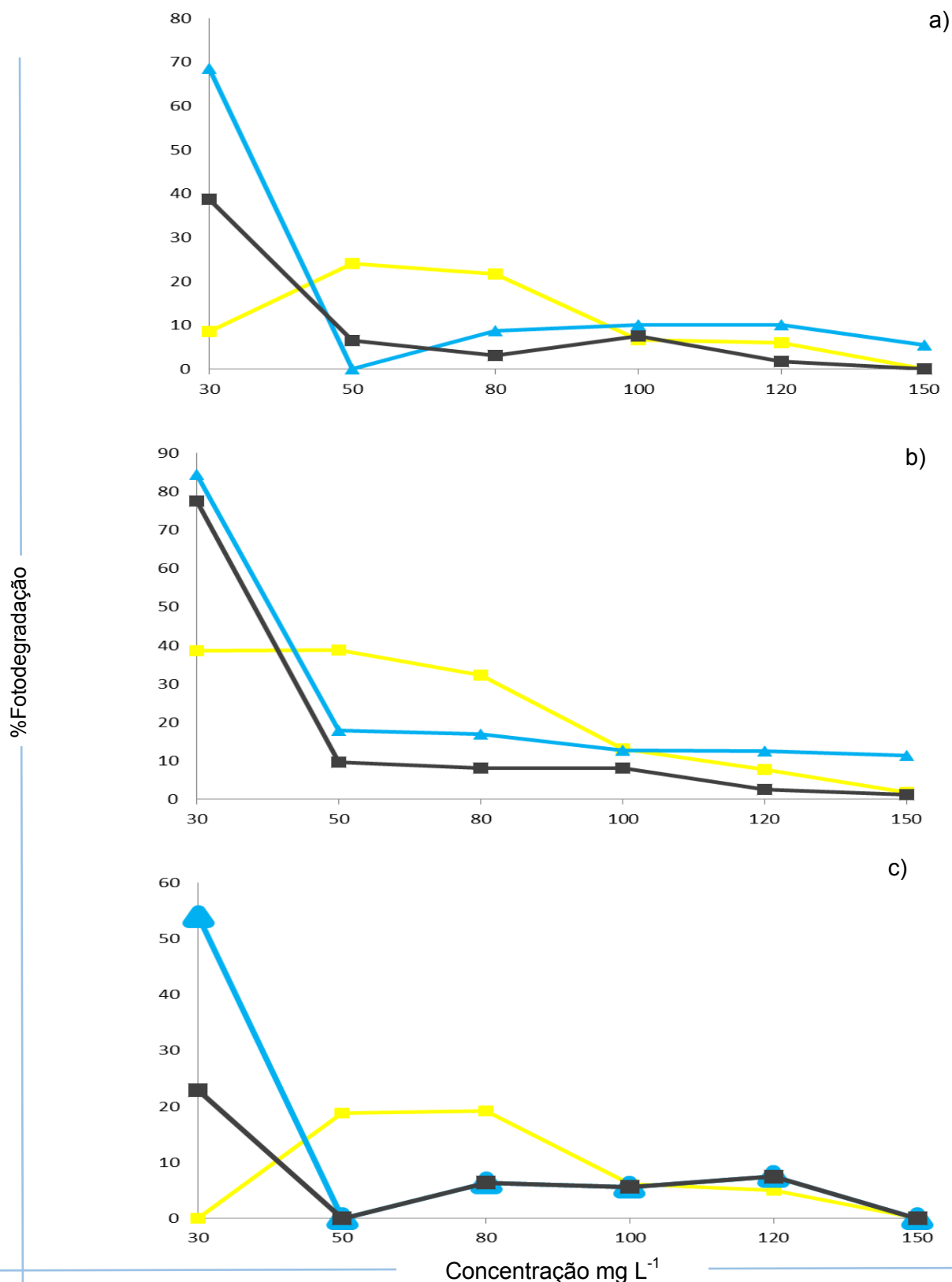


Figura 42 - Síntese de resultados do estudo da variação da concentração de corante de Remazol Amarelo Ouro RGB (—), Remazol Azul RGB (—), Remazol Carbon RGB (—) com 0,1 gL⁻¹ de TiO₂ ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.

Da análise da Figura 42 podemos concluir que uma variação de concentração do corante afecta a velocidade da reacção, diminuindo assim a percentagem de degradação ao fim dos 120 minutos. O Remazol Azul e Carbon RGB, apresentam uma diminuição de cerca de 70% de degradação quando se varia a concentração do corante de 30gL^{-1} para 50gL^{-1} . Já para o amarelo ouro o decréscimo da eficiência é bastante menos acentuado com o aumento da concentração e ocorre para concentrações de corante bastante superiores (100gL^{-1}). À medida que se avança com o aumento da concentração verifica-se que os três corantes degradam muito pouco ao longo dos 120 minutos de irradiação.

A literatura consultada referencia que com o aumento da concentração, o corante vai cobrir o catalisador, impedindo a penetração da luz até à sua superfície. Assim, a cinética de fotomineralização vai desviar-se do expectável, provocando um decréscimo na taxa de degradação com o aumento da concentração do corante, pois o aumento da concentração do poluente leva a uma coloração mais intensa dificultando a penetração da luz no sistema fotocatalítico [66]. Presume-se que à medida que se aumenta a concentração de corante mais moléculas serão adsorvidas na superfície do TiO_2 . Quanto maior for a quantidade de moléculas adsorvidas, maior será a inibição à reacção de produção de radicais hidroxilo. Uma vez aumentada a concentração de corante, a radiação é absorvida pelas moléculas de corante, impedindo que esta entre em contacto com o fotocatalisador, diminuindo assim a eficiência da fotodegradação [7].

3.3 Variação do pH

3.3.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

Como os corantes muitas vezes afectam o pH dos efluentes, este estudo realiza-se de forma a poder estudar a eficiência do TiO_2 a diferentes valores de pH.

O espectro de absorção da solução aquosa de 30mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, e sem rectificação de pH foi apresentado na Figura 20. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 43 por forma a facilitar as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação.

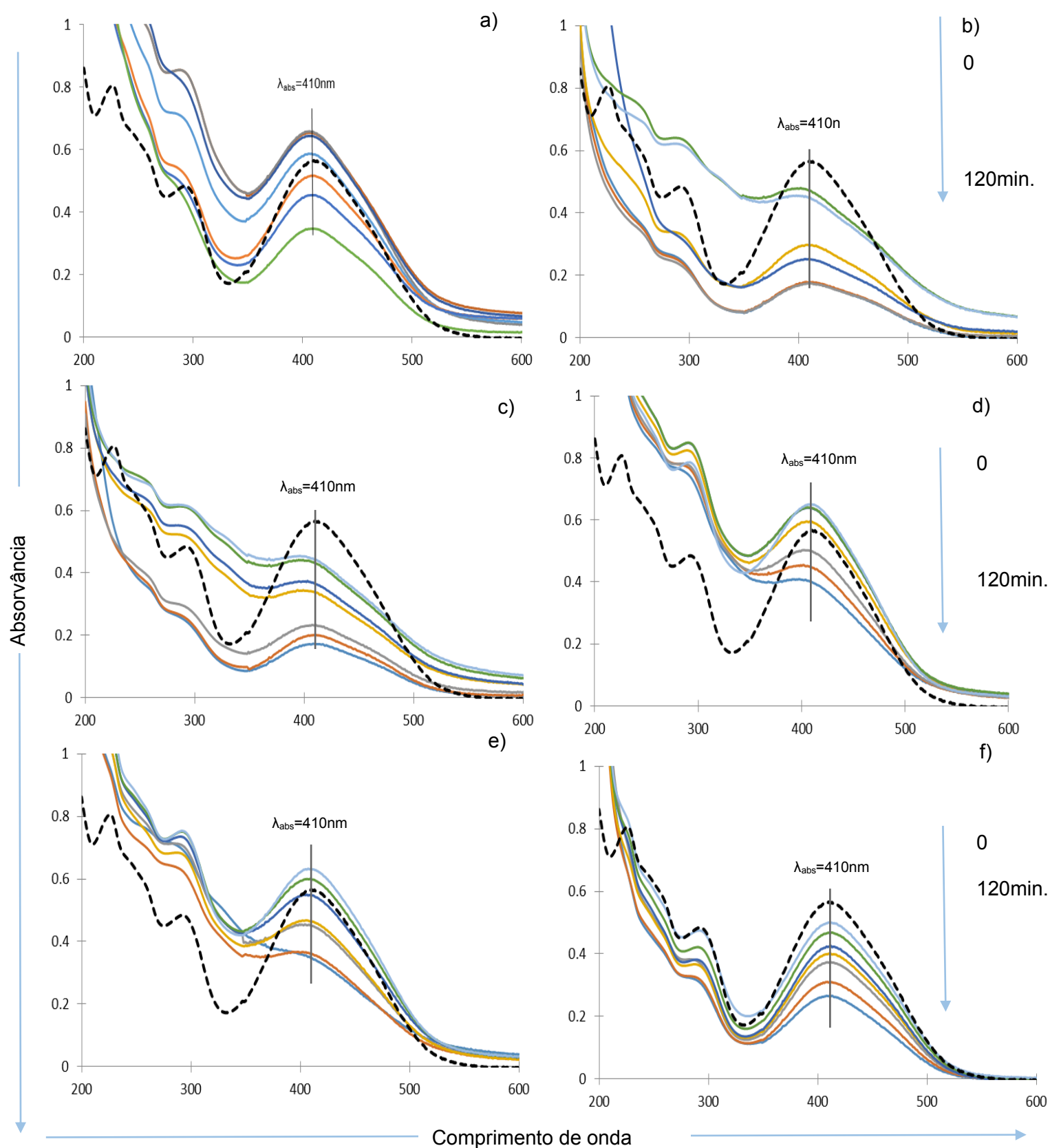


Figura 43 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Variação de pH a) 6 b) 2 c) 4 d) 7 e) 9 f) 11. (--) Amostra não irradiada.

A Figura 43 apresenta a variação dos espectros de absorção do corante Remazol Amarelo Ouro RGB em água a diferentes valores de pH, ao longo dos 120 minutos de irradiação com uma lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio, em que foram recolhidas amostras da solução aos tempos usuais.

A Figura 43a) apresenta o conjunto de espectros de absorção sem alteração do pH, da solução com Remazol Amarelo Ouro RGB, contendo $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 . As Figuras 43 b) e c) representam os espectros de absorção da solução em meio ácido, respectivamente, pH 2 e pH 4, verificando-se que existe um desvio para a esquerda dos máximos de absorção.

A superfície fotocatalítica do TiO_2 é positiva em condições ácidas, e negativa em meios alcalinos. Os radicais hidroxilo podem ser formados através da reacção de radicais hidróxido com as lacunas electronicamente positivas consideradas como as espécies de oxidação principais em pH baixo [84].

A Tabela 10 contém os valores de absorvância e os resultados dos cálculos da percentagem de degradação, quando se varia o pH da solução Remazol Amarelo Ouro RGB.

Tabela 10 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.

Nome do Corante		pH									
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Remazol Amarelo Ouro RGB Conc. $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$	2		4		7		9		11	
		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.	410nm	Deg.
	não irradiado	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-	0,5658	-
0		0,4783	15,48	0,4420	21,88	0,6504	11,45	0,6314	0,00	0,5010	0
15		0,4712	16,73	0,4310	23,82	0,6384	17,26	0,5986	0,00	0,4682	0
30		0,2911	48,55	0,3656	35,38	0,6374	25,18	0,5480	3,15	0,4234	0
45		0,2975	47,43	0,3379	40,29	0,5939	29,22	0,4643	17,94	0,4005	0
60		0,1744	69,18	0,2323	58,95	0,4990	34,22	0,4504	20,40	0,3722	11,81
90		0,1789	68,38	0,2015	64,39	0,4467	45,53	0,3606	36,27	0,3082	21,06
120		0,1374	75,72	0,1726	69,50	0,3993	53,15	0,3475	38,59	0,2651	29,438

A Figura 44 esquematiza as percentagens de degradação do Remazol Amarelo Ouro RGB quando se varia o pH da solução, ao longo do tempo de irradiação.

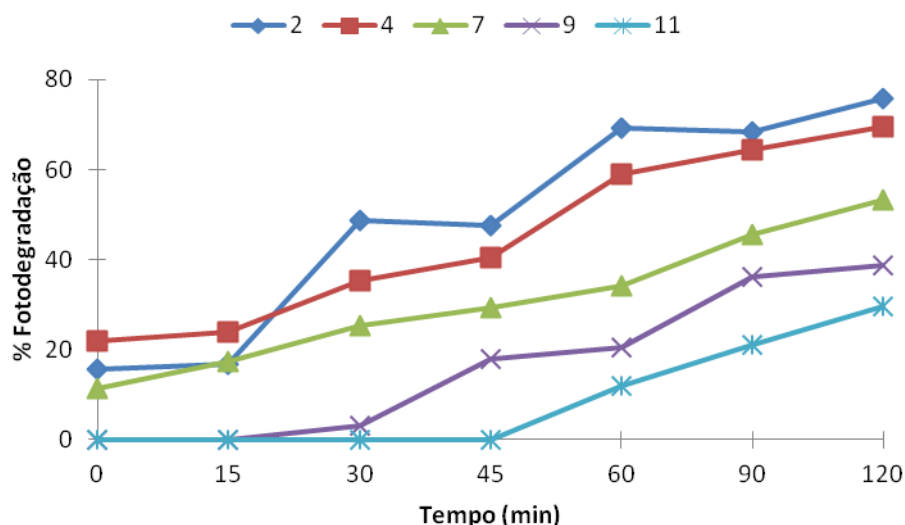


Figura 44 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ gL}^{-1}$. pH : 2, 4, 7, 9 e 11.

Através deste estudo pode-se concluir que para o Remazol Amarelo Ouro RGB, a actuação do TiO_2 é bastante eficiente para pH baixo, 2 e 4, nos quais se verifica uma percentagem de degradação de 75,72% e 69,5% respectivamente. A pH neutro a fotodegradação é de 53,15%, mostrando baixa eficiência. À medida que se vai aumentando o pH, 9 e 11, verifica-se um decréscimo da degradação chegando a atingir 29,43% a pH 11.

Abaixo do pH 6, ocorre uma grande adsorção do corante nas partículas do TiO_2 devido a atração eletrostática entre as cargas positivas do TiO_2 e o corante ionizado, que contém vários grupos sulfonatos em sua estrutura molecular, como mostra a Figura 45 [1].

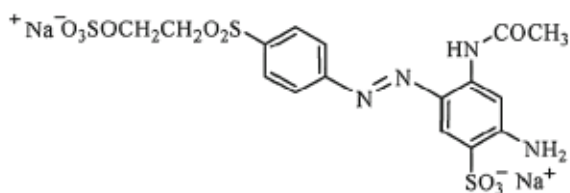


Figura 45 - Estrutura química do C.I. reactive orange 107.

O efeito do pH na eficiência da fotodegradação está relacionado com o efeito de carga na superfície do TiO_2 , a carga do corante e com a formação de radicais hidroxilo

[83]. Este comportamento pode ser explicado pela carga de superfície do catalisador TiO_2 . O ponto de carga zero do TiO_2 corresponde a um pH de 6,8. Em meio ácido ($\text{pH} \leq 6,8$) a superfície de TiO_2 está carregada positivamente, enquanto que em condições alcalinas ($\text{pH} \geq 6,8$) se encontra carregado negativamente [54, 83]. Considerando a estrutura do CI Reactive Orange 107 (Figura 45), um excesso de carga positiva na superfície de TiO_2 promove uma forte interação com os grupos SO_3^- do corante. Um excesso de carga negativa favorece a repulsão do corante através da superfície do TiO_2 , diminuindo assim a actividade catalítica do semiconductor.

3.3.2 Remazol Azul RGB

O espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, e sem rectificação de pH foi apresentado na Figura 24. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 46 por forma a facilitar as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação. Através do espectro do não irradiado da solução sem alteração de pH tirou-se a absorvância máxima correspondente ao comprimento de onda = 604 nm. Depois de acertar as soluções com os respectivos valores de pH, e de realizar a fotodegradação durante 120 minutos, obtivemos os espectros da Figura 46.

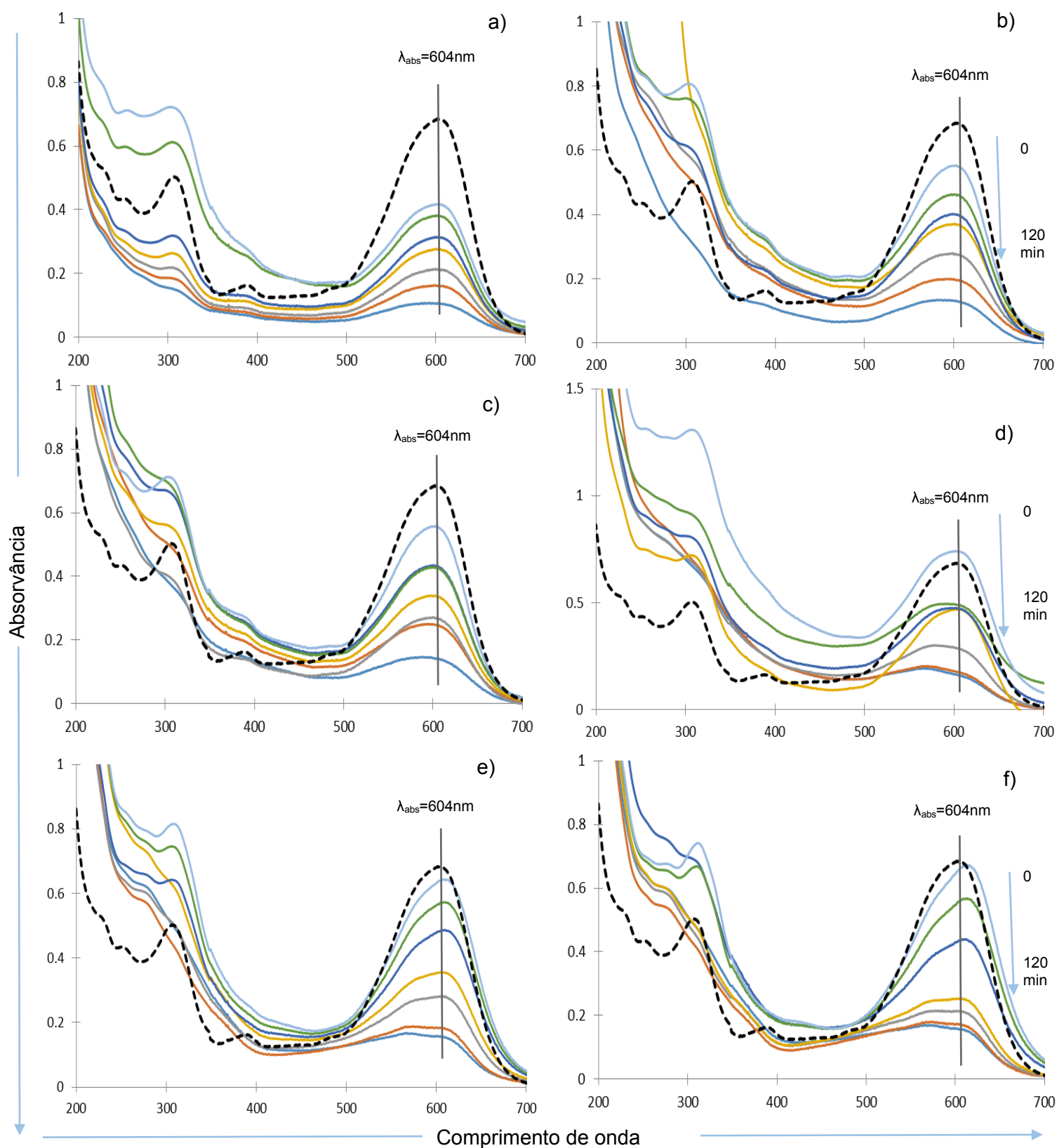


Figura 46 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Variação de pH a) 6 b) 2 c) 4 d) 7 e) 9 f) 11. (----) Amostra não irradiada.

Ao analisar os espectros da Figura 46 observamos que em todas as variações de pH existe degradação do corante na solução. É de notar que ao longo do processo de irradiação existe uma mudança significativa no máximo de absorção, para pH ácido existe um desvio do mesmo para a esquerda (menores comprimentos de onda) e para pH básicos o máximo de absorção sofre um desvio para a direita (maiores comprimentos de onda). Na Tabela 11 temos os resultados dos cálculos da fotodegradação.

Tabela 11 Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.

Nome do Corante		pH									
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Remazol Azul RGB	2		4		7		9		11	
	Conc. $\text{TiO}_2 = 1 \text{ mg L}^{-1}$	Abs 604nm	% Deg.	Abs 604nm	% Deg.	Abs 604nm	% Deg.	Abs 604nm	% Deg.	Abs 604nm	% Deg.
	não irradiado	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-	0,6832	-
	0	0,5504	19,44	0,5559	18,63	0,7394	0	0,6399	6,34	0,6573	3,80
	15	0,4612	32,50	0,4317	36,82	0,4887	28,47	0,5709	16,43	0,5587	18,23
	30	0,3999	41,47	0,4276	37,41	0,4732	30,74	0,4829	29,32	0,4351	36,31
	45	0,3678	46,16	0,3373	50,63	0,4693	31,31	0,3558	47,92	0,2523	63,06
	60	0,2745	59,83	0,2694	60,57	0,2869	58,01	0,2813	58,82	0,2131	68,80
	90	0,1957	71,36	0,2466	63,90	0,1756	74,30	0,1832	73,19	0,1721	74,80
	120	0,1299	80,99	0,1415	79,29	0,1619	76,30	0,1577	76,91	0,1569	77,03

Da análise da Tabela 11, verificou-se que a degradação do corante Remazol Azul RGB, com variação do pH é mais ou menos constante quer em meio ácido como em meio básico, variando entre 76% e os 80%. A Figura 47 apresenta as percentagens de degradação do Remazol Azul RGB, em função da variação do pH com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , ao longo dos 120 minutos de radiação

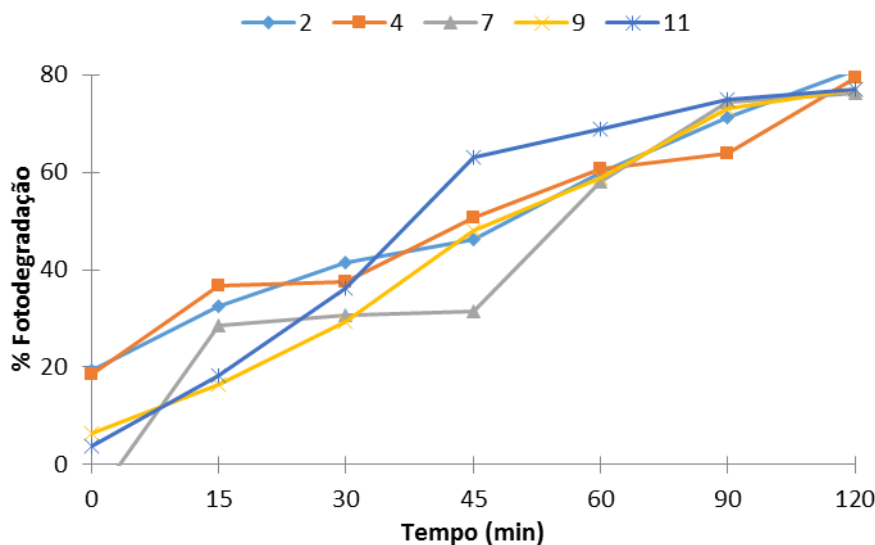


Figura 47 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ gL}^{-1}$. pH : 2, 4, 7, 9 e 11.

Para pH 2, atingiu-se cerca de 81% de degradação aos 120 minutos. A pH 7, aos 120 minutos, verificou-se um ligeiro decréscimo da degradação, para 76%, e para os pH 9 e 11 volta a aumentar ligeiramente, atingindo 77% de degradação aos 120 minutos. Podemos assim concluir que para o Remazol Azul RGB, a variação de pH, tanto para meio ácido como básico, não altera significativamente a eficiência da sua fotodegradação.

3.3.3 Remazol Carbon RGB

O espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, e sem rectificação de pH foi apresentado na Figura 28. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 48 por forma a facilitar seguir as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação.

A Figura 48 apresenta os espectros de absorção das amostras de Remazol Carbon RGB em água, irradiadas ao longo dos 120 minutos, com variação do pH de 2 a 11, com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 .

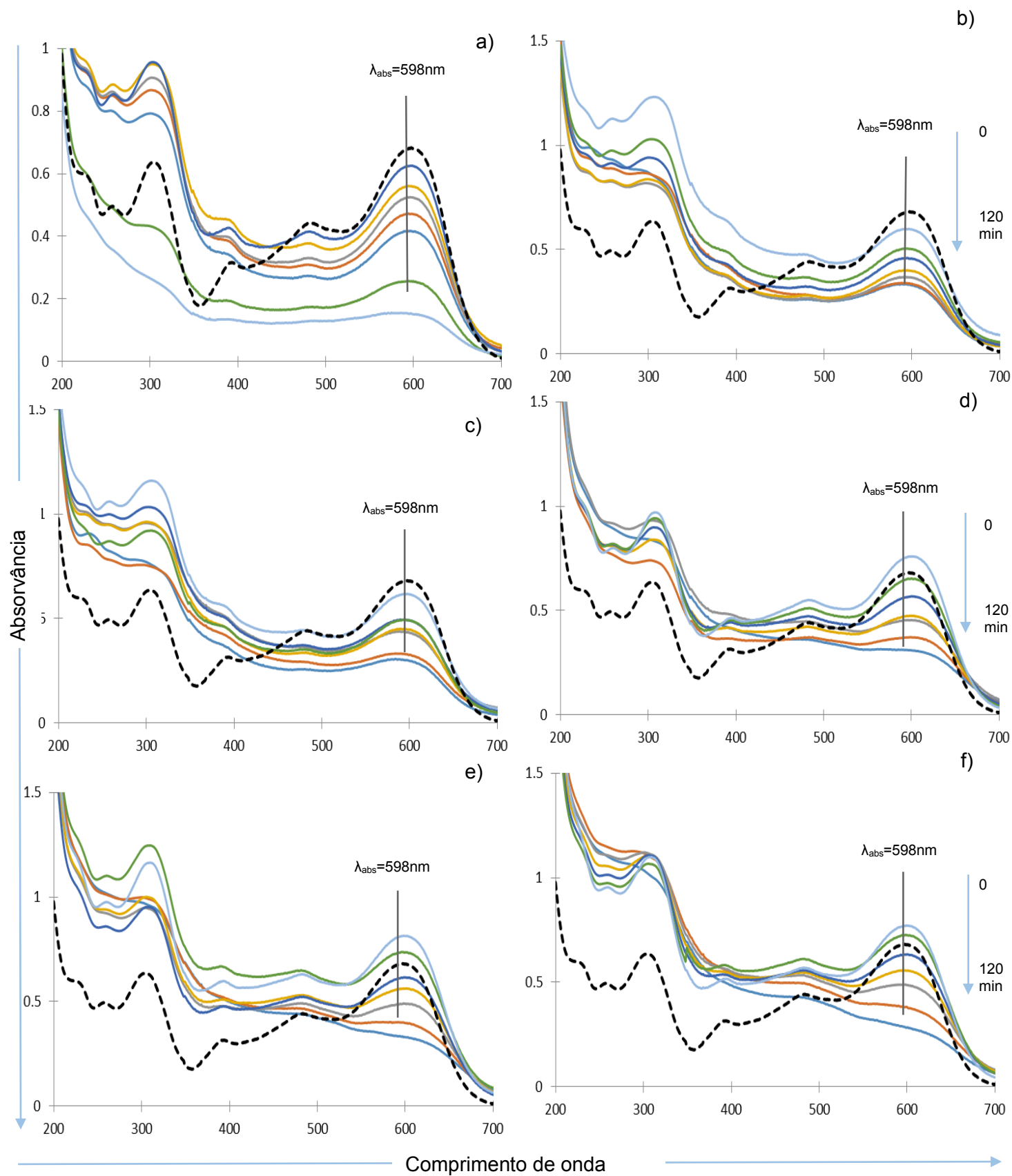


Figura 48 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 0,1 g L^{-1} . Variação de pH a) 6 b) 7 c) 9 d) 11 e) 11 f) 11. (----) Amostra não irradiada.

Da Figura 48 verifica-se que o corante Remazol Carbon RGB degrada de forma semelhante tanto para meio ácido como para meio básico, verificando-se no entanto um desvio do máximo de absorção para a direita para os valores de pH mais elevados. Ao analisar a Figura 48 b), verifica-se que ao tempo 0 minutos de irradiação o máximo de absorção é inferior ao máximo de absorção da amostra não irradiada, indicando uma degradação do corante, quando este se encontra apenas em contacto com o TiO_2 e com pH 2. A mesma situação é verificada para a Figura 48 c) que corresponde ao pH 4. A Figura 48 d), e) e f), mostra que nos tempos iniciais de irradiação a fotodegradação, apesar de pouco perceptível na zona do visível (onde de facto a absorção chega a aumentar), ocorre uma vez que aumenta fortemente na zona do ultra-violeta (onde absorvem as moléculas mais pequenas resultantes do processo).

A Tabela 12 indica os valores dos cálculos realizados, tal como as respectivas absorvâncias.

Tabela 12 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação e diferentes pH.

	Nome do Corante	pH									
		2		4		7		9		11	
	Remazol Carbon RGB Conc. TiO_2 = 0,1mgL ⁻¹	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
		598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.	598nm	Deg.
		não irradiado									
		0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-	0,6806	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,5977	12,18	0,6170	9,35	0,7584	0,00	0,8144	0,00	0,7690	0,00
	15	0,5036	26,01	0,4926	27,62	0,6514	4,29	0,7366	0,00	0,7264	0,00
	30	0,4576	32,76	0,4924	27,65	0,5663	16,78	0,6150	9,63	0,6324	7,07
	45	0,3988	41,40	0,4471	34,31	0,4755	30,13	0,5626	17,34	0,5564	18,25
	60	0,3673	46,03	0,4339	36,25	0,4536	33,35	0,4914	27,80	0,4893	28,11
	90	0,3374	50,42	0,3287	51,71	0,3723	45,29	0,4010	41,08	0,3809	44,04
	120	0,3319	51,23	0,3011	55,76	0,3105	54,38	0,3304	51,45	0,2849	58,13

Na Tabela 12 verificou-se que a degradação varia de 51,23% a 58,13%. Sendo que a degradação de 58% foi atingida em meio básico a pH 11.

A Figura 49 apresenta os valores de degradação para o Remazol Carbon RGB, quando se varia o pH da solução aquosa com 0,1gL⁻¹ de TiO_2 .

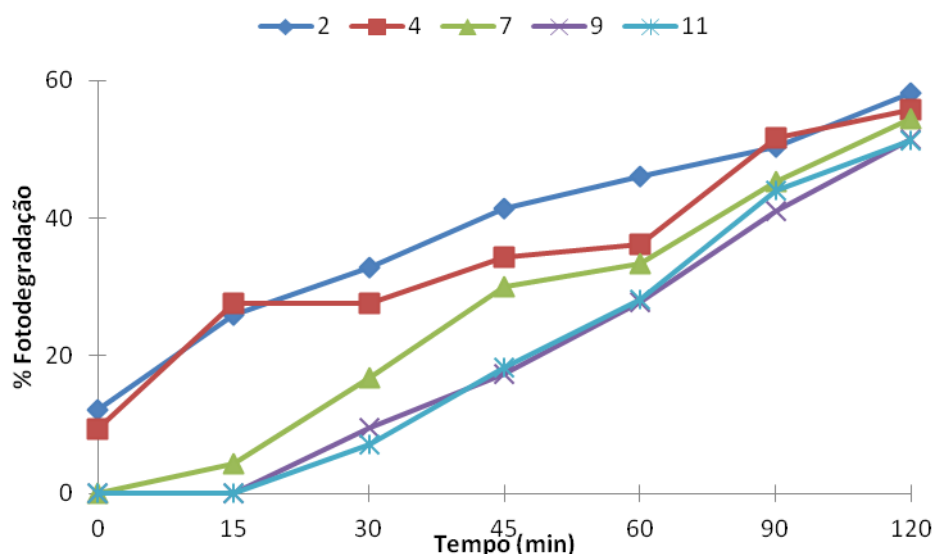


Figura 49 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ g L}^{-1}$. pH : 2, 4, 7, 9 e 11.

Da Figura 49 verifica-se que para os pH 2 e 4, ao tempo 0 minutos de irradiação a solução apresenta uma diminuição de cor a rondar os 12%, devido à adsorção inicial com o TiO_2 , aumentando ligeiramente a cada tempo em que foi recolhida uma amostra da solução, atingindo aos 120 minutos 51% e 55% de degradação respectivamente. A pH 7, ao fim de 120 minutos a solução degradou 54%. Ao contrário dos pHs ácidos, os pHs básicos não favorecem a adsorção inicial do corante.

3.3.4 Síntese dos resultados da Variação do pH

A Figura 50 apresenta de forma sintetizada as percentagens de fotodegradação, dos três corantes em estudo, quando se varia o pH da solução com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 adicionado aos 120, 60 e 30 minutos de irradiação com lâmpada de mercúrio de 125 Watts.

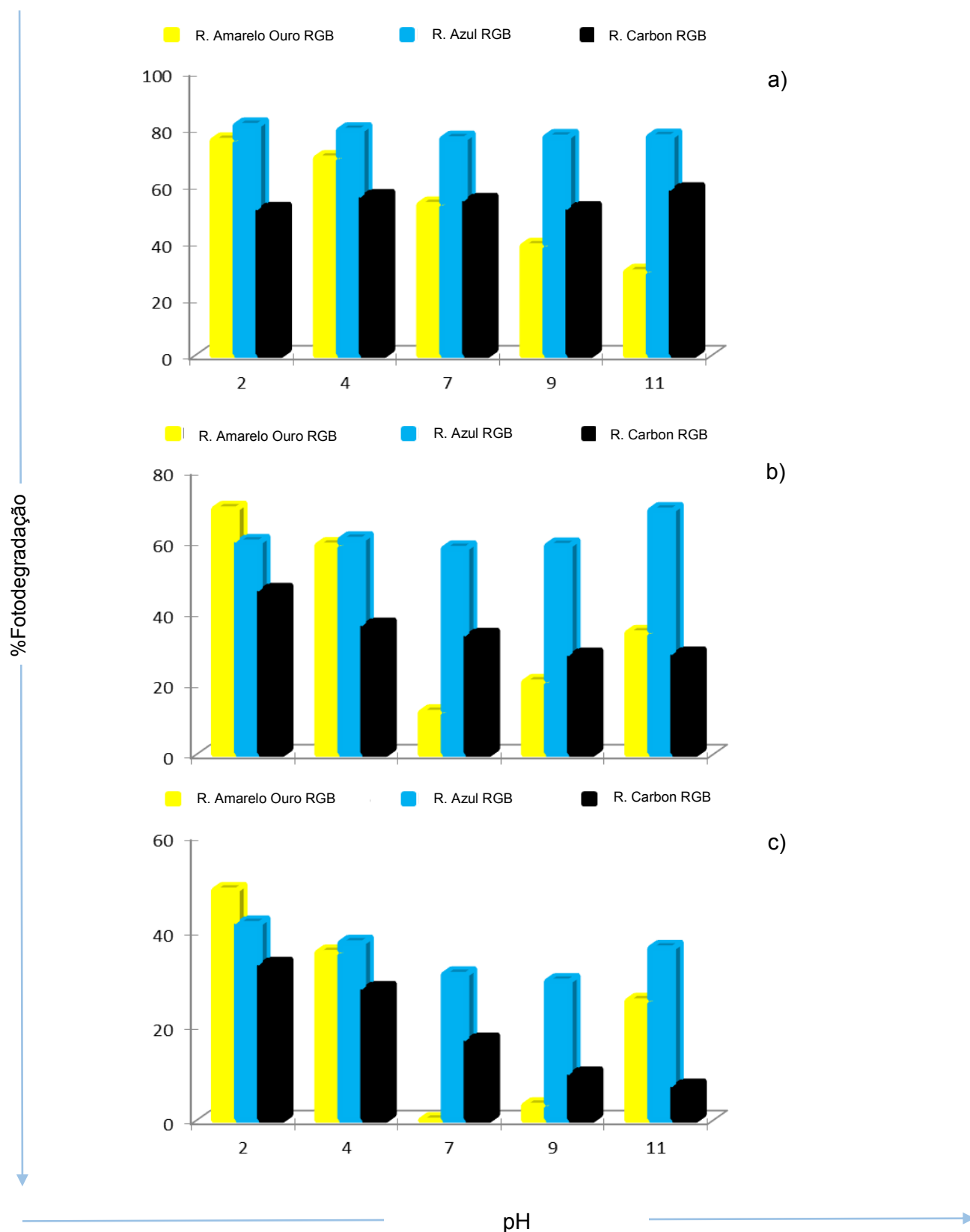


Figura 50 - Percentagens de degradação em função da variação do pH da solução para os corantes, Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.

Da análise da Figura 50 pode-se concluir que o corante com melhores resultados de degradação é o Remazol Azul RGB, visto que atingiu cerca de 80% de degradação em todas as variações de pH. O Remazol Amarelo Ouro RGB degrada mais facilmente em pH ácido; para que pudesse atingir percentagens de degradação maiores em meio básico, poderia se aumentar o tempo de irradiação, tal como a quantidade de TiO_2 . O Remazol Carbon RGB, apresenta maior eficiência, por sua vez, em meio básico.

3.4 Variação da concentração de peróxido de hidrogénio

A adição de agentes oxidantes fortes, como o H_2O_2 , em soluções com TiO_2 em suspensão, leva em muitos casos a um aumento da foto oxidação, através da formação de mais radicais hidroxilo na presença de radiação UV. O papel do H_2O_2 no processo fotocatalítico é duplo, aceita um electrão fotogerado da banda de condução e assim promove uma separação de carga (Equação 31) e também forma OH^\bullet via radicais superóxido acordo com a equação 32:



Quando o H_2O_2 está em excesso pode actuar, como eliminador do buraco-electrão, como sequestrador de radicais hidroxilo, reagir com o TiO_2 e formar compostos que são prejudiciais ao processo. Isto explica a necessidade de usar uma concentração óptima de H_2O_2 de forma a obter máxima eficiência [83].

Neste estudo para além do TiO_2 foram adicionadas pequenas concentrações de Peróxido de Hidrogénio, visto que este quando em contacto com a radiação e água tem a capacidade de produzir 2 radica Hidroxilo.

A concentração de corante utilizada foi de 30mgL^{-1} , e $0,1\text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 . As concentrações de peróxido de hidrogénio estudadas foram 0.3×10^{-3} , 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} , 3×10^{-2} e $6 \times 10^{-2}\text{ molL}^{-1}$.

3.4.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

Na Figura 51 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB não irradiado, sem TiO_2 adicionado e com adição das respectivas concentrações de H_2O_2 : $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, $0,3 \times 10^{-2}$ e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

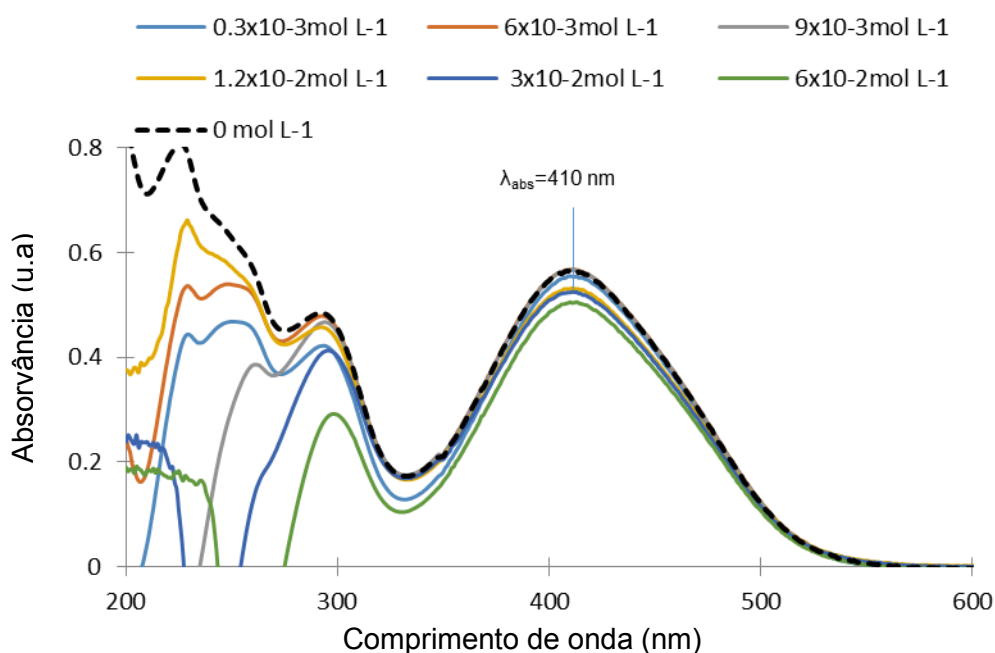


Figura 51 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogénio, 0, $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Amostra não irradiada.

Depois de preparar as soluções do corante com as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio, obtivemos os espectros da Figura 51. Como se pode verificar o valor de absorção máxima não varia muito à medida que se acrescenta o H_2O_2 . Mudanças significativas dos espectros são observadas na região ultravioleta do espectro, mudanças que, entretanto, são principalmente associadas à presença de peróxido de hidrogénio, que absorve fortemente na região compreendida entre 200 e 300 nm. Em função desta interferência, uma interpretação mais aprofundada destas mudanças, principalmente no que diz respeito à degradação das formas aromáticas do corante, é praticamente impossível [107].

A Figura 52 apresenta os espectros de absorção da solução com Remazol Amarelo Ouro, com variação da concentração de H_2O_2 e com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

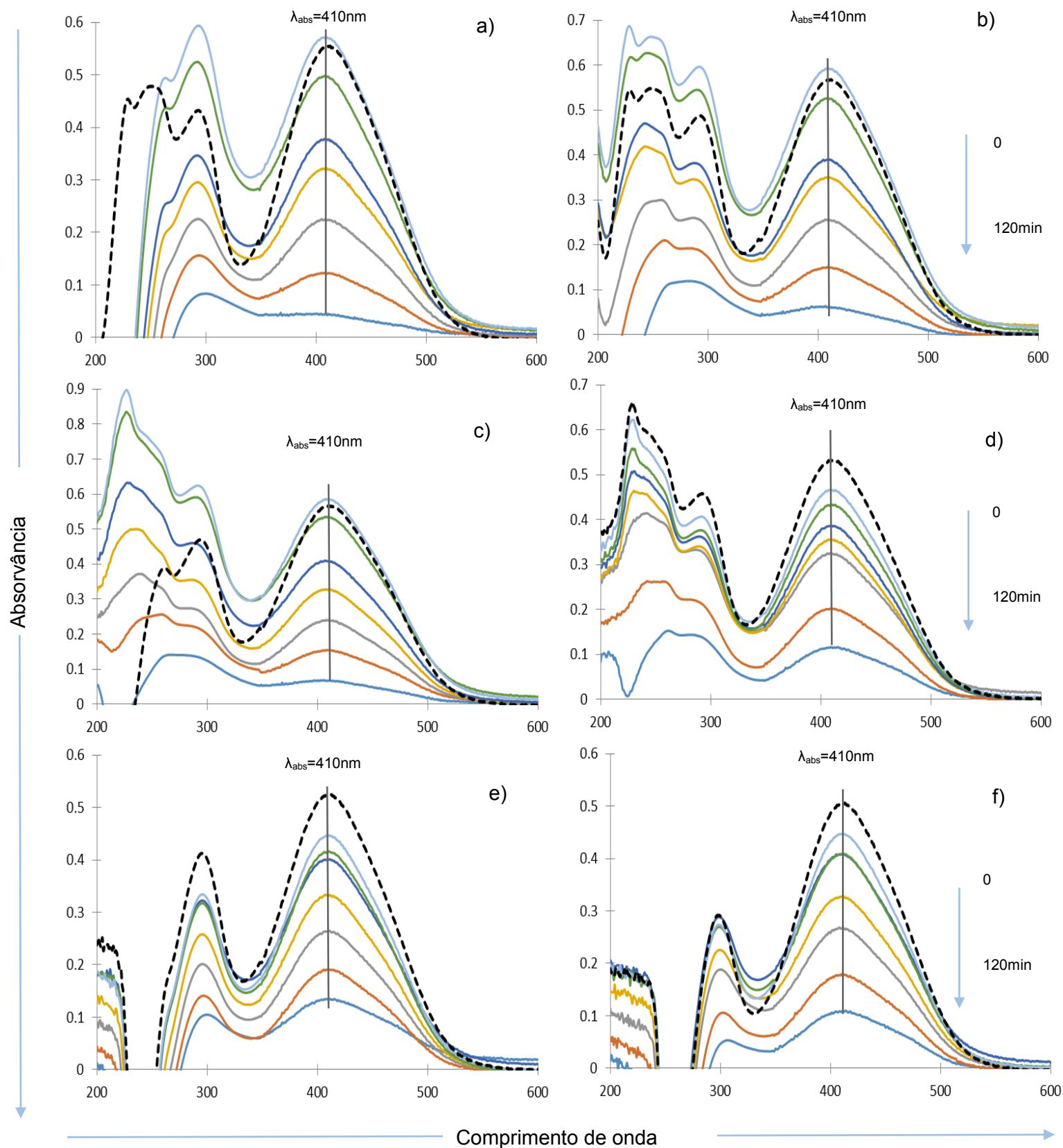


Figura 52 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Concentração de Peróxido de Hidrogénio mol L^{-1} a) 0.3×10^{-3} b) 6×10^{-3} c) 9×10^{-3} d) 1.2×10^{-2} e) 3×10^{-2} f) 6×10^{-2} . (----) Amostra não irradiada.

Analizando os gráficos da Figura 52 verificamos que em todas as soluções existe degradação. Os espectros são bem definidos e decrescentes ao longo do tempo, dando origem à Tabela 13 onde se vê claramente este decréscimo de absorvância. Os espectros das amostras não irradiadas apresentam bastantes diferenças entre os 200 e 300 nm, quanto menor for a concentração de H_2O_2 maiores são as bandas de absorção neste intervalo. Estas bandas podem corresponder a novos compostos que se formam quando se adiciona H_2O_2 à solução, e que vão sendo degradados à medida que aumenta o tempo de irradiação. Na região ultravioleta se observa um significativo aumento de sinal (200-300 nm) nos primeiros minutos de tratamento, em decorrência da presença de peróxido de hidrogênio, que também absorve fortemente nesta região. Com o decorrer da reacção observar que o sinal começa a decair, sugerindo consumo de peróxido e degradação eficiente das estruturas aromáticas que caracterizam a mistura de corantes presentes na solução. Na Figura 51 e) e f), estas bandas desaparecem completamente, o que pode ser explicado pelas equações 16 e 17 do ponto 1.3.3, sugerindo que H_2O_2 reage com os radicais hidroxilo formados durante a reacção dando origem ao radical hidroperóxido, água oxigénio. Como este decréscimo se observa para as concentrações mais elevadas de H_2O_2 conclui-se que haja uma recombinação de dois radicais hidroxilo formando novamente H_2O_2 .

Tabela 13- Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

	Nome do Corante	Concentração de H_2O_2 molL ⁻¹													
		0		0,3x10 ⁻³		6x10 ⁻³		9x10 ⁻³		1,2x10 ⁻²		3x10 ⁻²		6x10 ⁻²	
		Abs 410	% Deg.	Abs 410nm	% deg.	Abs 410nm	% deg.	Abs 410nm	% deg.	Abs 410nm	% deg.	Abs 410nm	% deg.	Abs 410nm	% deg.
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Remazol Amarelo Ouro RGB Conc. TiO ₂ = 0,1mgL ⁻¹	0,5658	-	0,5551	-	0,5672	-	0,5671	-	0,5311	-	0,5241	-	0,5054	-
	não irradiado	0,5658	-	0,5551	-	0,5672	-	0,5671	-	0,5311	-	0,5241	-	0,5054	-
	0	0,6535	0	0,5712	0,00	0,5920	0,00	0,5844	0,00	0,4660	12,24	0,4469	14,73	0,4467	11,62
	15	0,6566	0	0,4965	10,56	0,5251	7,43	0,5329	6,03	0,4338	18,32	0,4164	20,55	0,4081	19,26
	30	0,6435	0	0,3766	32,15	0,3897	31,29	0,4080	28,06	0,3864	27,23	0,4007	23,53	0,4077	19,33
	45	0,5848	0	0,3206	42,24	0,3497	38,35	0,3275	42,25	0,3551	33,14	0,3316	36,73	0,3273	35,24
	60	0,5174	8,56	0,2238	59,69	0,2559	54,88	0,2401	57,66	0,3242	38,96	0,2648	49,48	0,2666	47,26
	90	0,4546	19,65	0,1215	78,12	0,1490	73,74	0,1542	72,80	0,2018	62,01	0,1908	63,60	0,1794	64,51
	120	0,347	38,66	0,0424	92,37	0,0625	88,99	0,0673	88,13	0,1157	78,22	0,1334	74,54	0,1076	78,70

Depois de efectuados todos os cálculos, obtivemos os resultados apresentado Tabela 13, da qual podemos verificar que este método é bastante eficaz visto que a degradação é sempre superior a 74%. Para a concentração mais baixa de peróxido de hidrogénio obteve-se a % mais alta de 92,37%, tal como era de esperar. Isto porque o peróxido produz mais radicais hidroxilo, aumentando assim a eficiência do método. À medida que se aumenta a concentração de peróxido, as percentagens de degradação vão diminuindo devido, provavelmente, ao sequestro dos radicais hidroxilo produzidos, para formarem radical hidroperoxil (equação 16). A Figura 53 apresenta os valores de degradação para cada concentração de H_2O_2 .

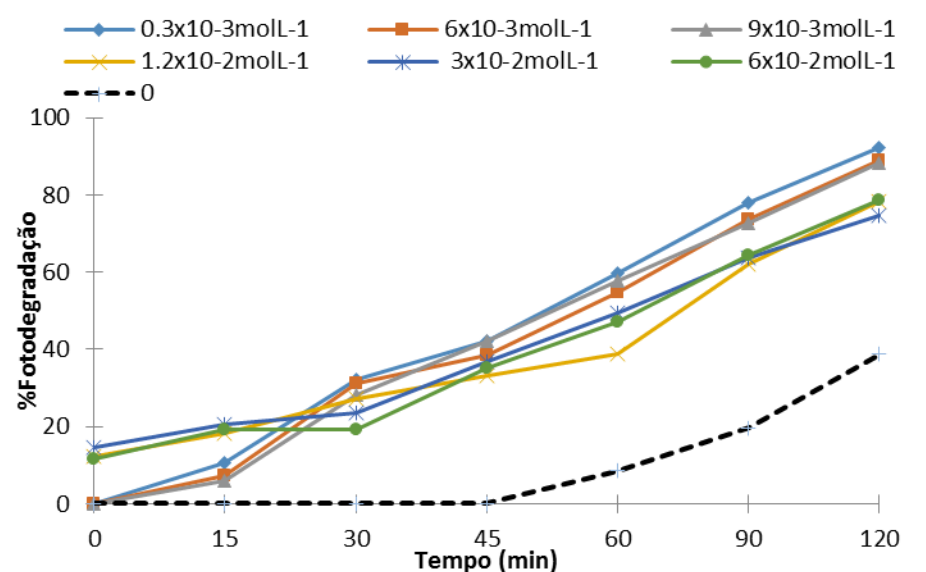


Figura 53 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB em água ao longo dos 120 minutos de irradiação com lâmpada de 125W de vapor de mercúrio. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ gL}^{-1}$. Concentração de Peróxido de Hidrogénio: 0, $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As percentagens de degradação obtidas através deste estudo são bastante elevadas, tanto para menores concentrações de H_2O_2 , como para as maiores, não se verificando assim sequestro dos radicais hidroxilo por parte do H_2O_2 . Verifica-se que a adição de peróxido de hidrogénio aumenta a eficiência do processo, em relação ao estudado no ponto 3.1.1 (representado na Figura 53 a tracejado).

3.4.2 Remazol Azul RGB

Na Figura 54 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB não irradiado, sem TiO_2 adicionado e com adição das respectivas concentrações de H_2O_2 : $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, $0,3 \times 10^{-2}$ e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

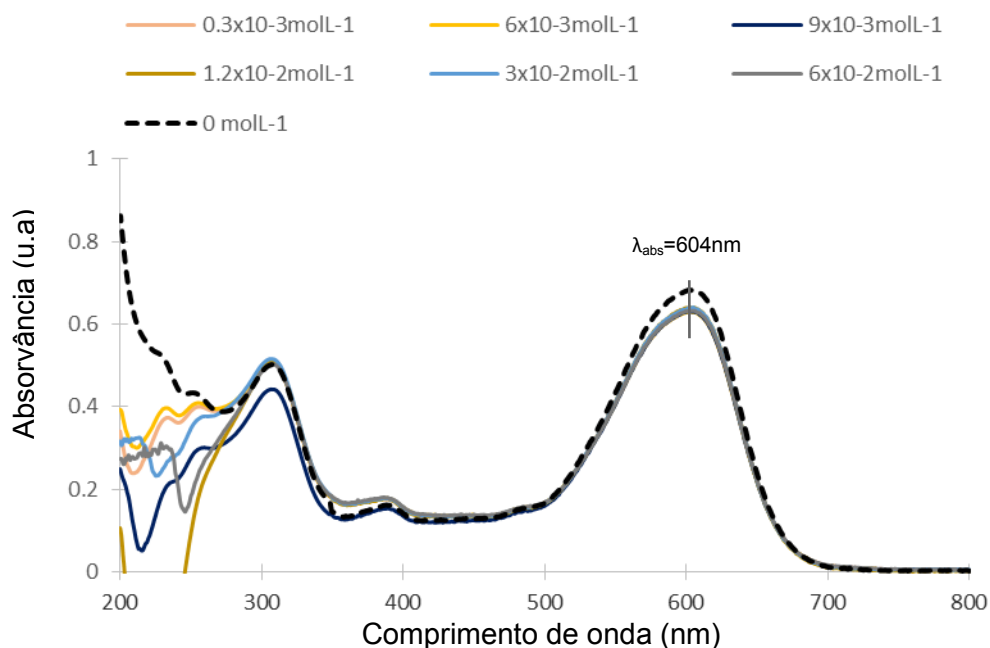


Figura 54 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogénio, $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Amostra não irradiada.

Depois de preparar os efluentes modelo com as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio, obtivemos a Figura 54 de onde foram retiradas as absorvâncias máximas, no comprimento de onda de 604 nm. Como se pode verificar o valor de absorção máxima não varia muito à medida que se aumenta a concentração de H_2O_2 . As oscilações maiores verificam-se entre os 200 e os 300nm como referido no ponto 3.4.1.

De seguida as amostras foram ao escuro durante 40 minutos e depois a irradiar durante 120 minutos, amostras foram colhidas aos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Depois de filtradas as amostras foram analisadas no espectrofotómetro do qual se obteve os gráficos da Figura 55.

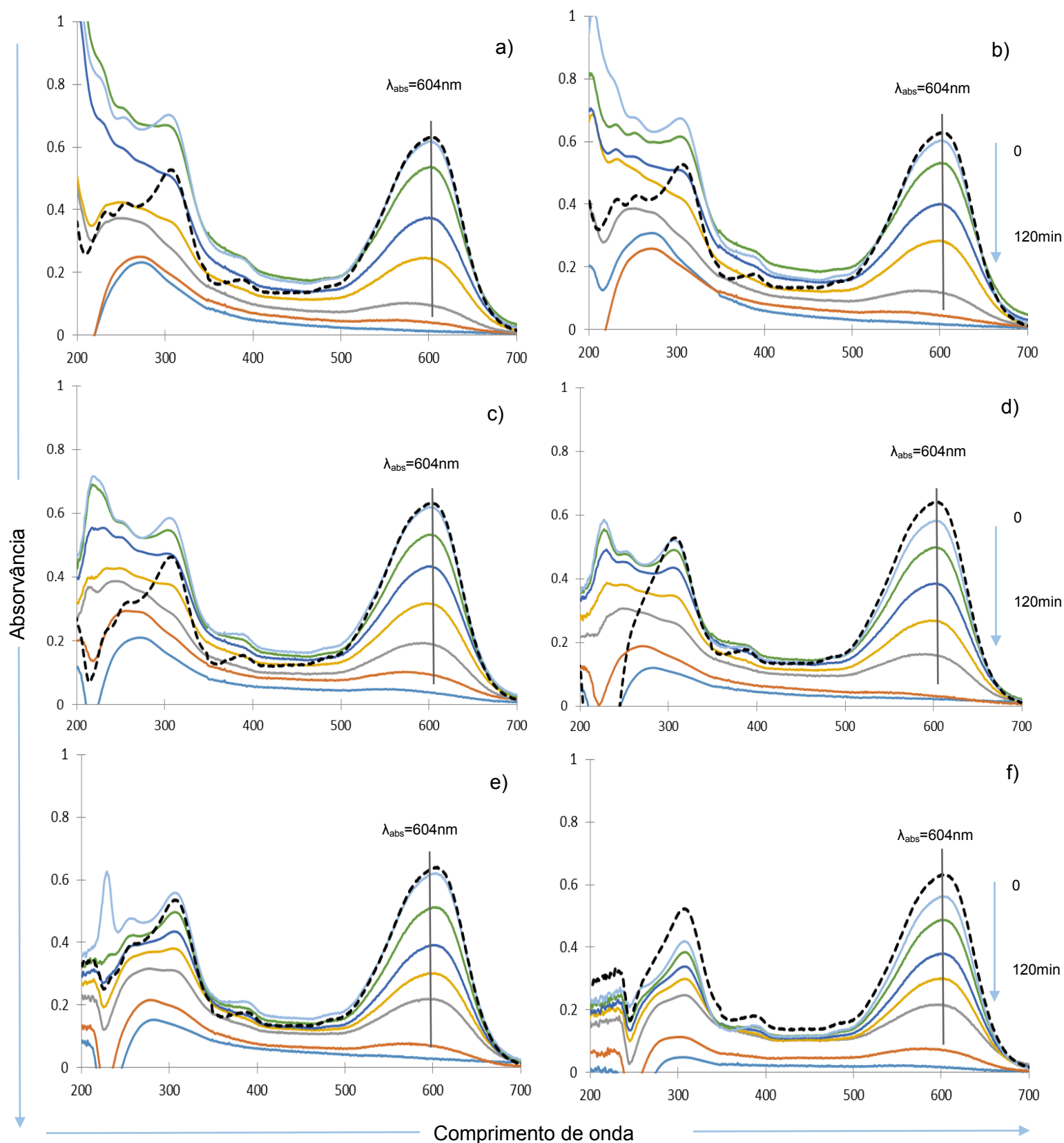


Figura 55 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 0,1 g L⁻¹. Concentração de Peróxido de Hidrogénio mol L⁻¹ a) 0.3×10^{-3} b) 6×10^{-3} c) 9×10^{-3} d) 1.2×10^{-2} e) 3×10^{-2} f) 6×10^{-2} . (----) Amostra não irradiada.

Os espectros da Figura 55 mostram que este estudo é importante para perceber como funcionam diferentes catalisadores quando em conjunto para realizar fotodegradação. Neste estudo observou-se que para todas as concentrações de peróxido de hidrogénio a degradação do corante na solução é bastante elevada. Esta observação é comprovada através dos cálculos, apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

	Nome do Corante	Concentração de H_2O_2 mol L ⁻¹													
		0		$0,3 \times 10^{-3}$		6×10^{-3}		9×10^{-3}		$1,2 \times 10^{-2}$		3×10^{-2}		6×10^{-2}	
		Remazol Azul													
		RGB													
		Conc. $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$													
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	n irradiado	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg	Abs 604nm	% deg
	0	0,4168	38,99	0,6153	2,47	0,6031	4,32	0,6177	1,91	0,5825	8,87	0,62	2,87	0,56	11,21
	15	0,3808	44,26	0,5333	15,47	0,5306	15,82	0,5321	15,50	0,4976	22,16	0,51	19,66	0,49	23,13
	30	0,3144	53,98	0,3736	40,78	0,3994	36,63	0,4315	31,49	0,3831	40,07	0,39	38,75	0,38	40,07
	45	0,276	59,60	0,2433	61,44	0,2818	55,30	0,3152	49,95	0,2680	58,07	0,30	52,98	0,30	52,66
	60	0,2141	68,67	0,0924	85,36	0,1161	81,59	0,1880	70,14	0,1604	74,91	0,22	66,00	0,21	66,10
	90	0,1624	76,22	0,0395	93,74	0,0442	92,99	0,0921	85,38	0,0299	95,32	0,07	89,24	0,07	88,65
	120	0,1067	84,38	0,0129	97,95	0,0172	97,27	0,0377	94,01	0,0218	96,59	0,03	95,41	0,02	97,11

Na Tabela 14 podemos verificar que para o corante Remazol Azul RGB em solução aquosa com adição de peróxido de hidrogénio e TiO_2 , as percentagens de degradação são sempre superiores a 90%, melhorando o processo em relação ao estudo que foi realizado em 3.1.2 com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , e apresentado na também na Tabela 14.

Tanto para a concentração de $0,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ como para a concentração de $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , a percentagem de degradação é de 97%, indicando assim, que para esta solução estas quantidade de H_2O_2 adicionadas não se encontravam em excesso, continuando assim a produzir radicais em vez de os sequestrar como aconteceu para o Remazol Amarelo Ouro RGB. A Figura 56 refere-se aos valores em percentagem de degradação obtida quando se adiciona peróxido de hidrogénio à reacção.

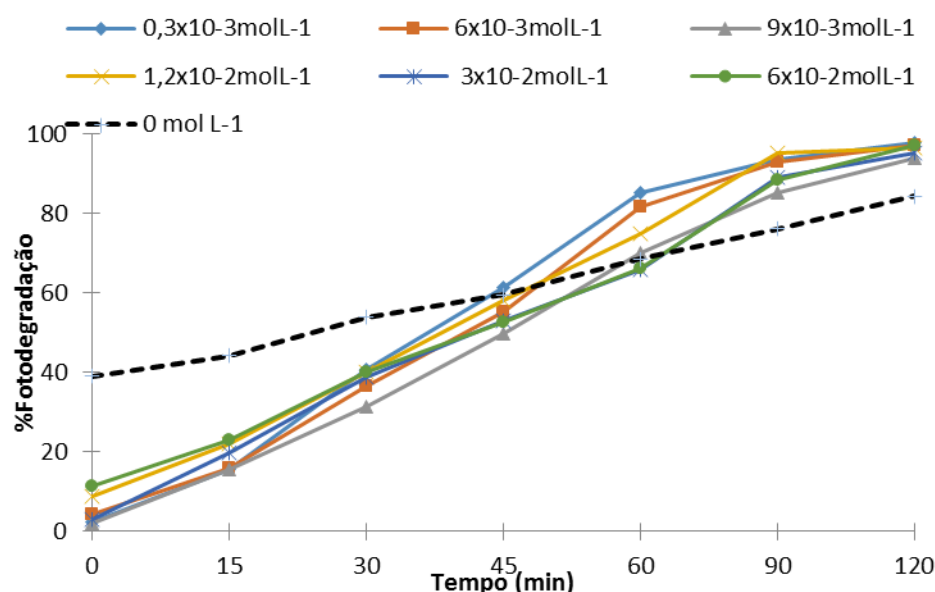


Figura 56 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Concentração de Peróxido de Hidrogénio 0 , $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Efectuados os cálculos verificou-se o que foi referido a cima. Todas as soluções atingiram mais de 90% de degradação do corante, alcançando valores superiores em relação ao apresentado em 3.1.2, representado na Figura 56 a tracejado. As percentagens mais altas foram atingidas para as 2 concentrações mais baixas de peróxido de hidrogénio. Estes valores elevados de fotodegradação devem-se ao facto de o peróxido de hidrogénio produzir 2 radicais hidroxilo quando reage com a água. Para valores mais altos de peróxido, segundo alguns autores, por vezes verifica-se uma redução de fotodegradação, por ser em excesso resgata ele próprio todos radicais hidroxilo, o que não se verifica para este corante [8, 64, 71, 75]. Por outro lado também se observa que a presença de peróxido de hidrogénio inibe a adsorção inicial de corante n superfície do catalisador, mas o efeito é largamente compensado para tempos de irradiação superiores a 45 minutos.

3.4.3 Remazol Carbon RGB

Na Figura 57 apresenta-se o espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, com adição das

respectivas concentrações de H_2O_2 : $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, $0,3 \times 10^{-2}$ e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

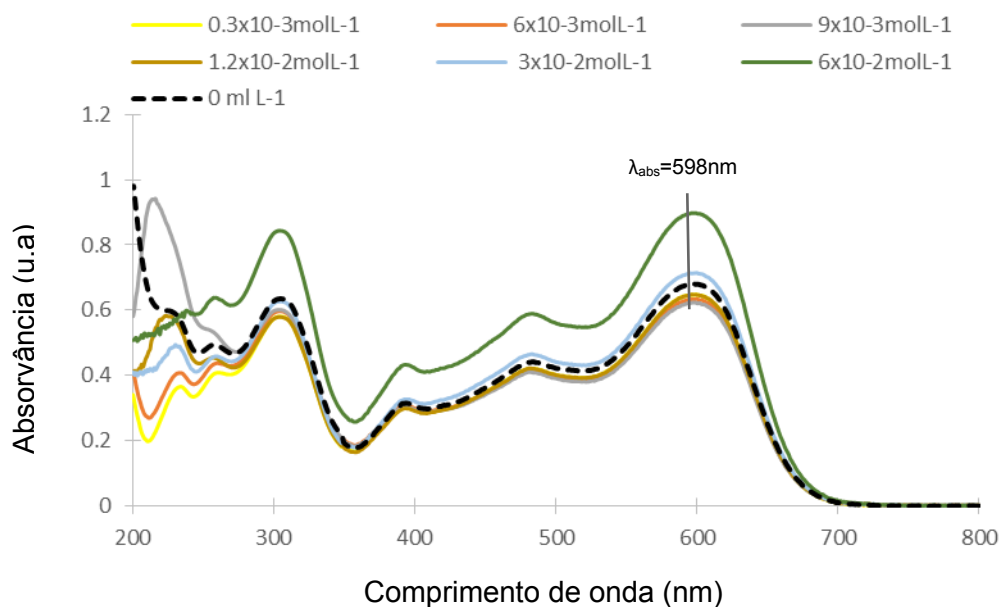


Figura 57- Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB em água com adição de Peróxido de Hidrogênio, 0, $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Amostra não irradiada.

Na Figura 57 verifica-se que o máximo de absorção para as concentrações de 3×10^{-2} e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ são superiores ao máximo de absorção da solução de Remazol Carbon RGB (representado a tracejado na Figura 57) sem adição de qualquer tipo de catalisador.

A Figura 58 apresenta os espectros de absorção da solução com Remazol Carbon RGB, em função da variação da concentração de H_2O_2 e com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 .

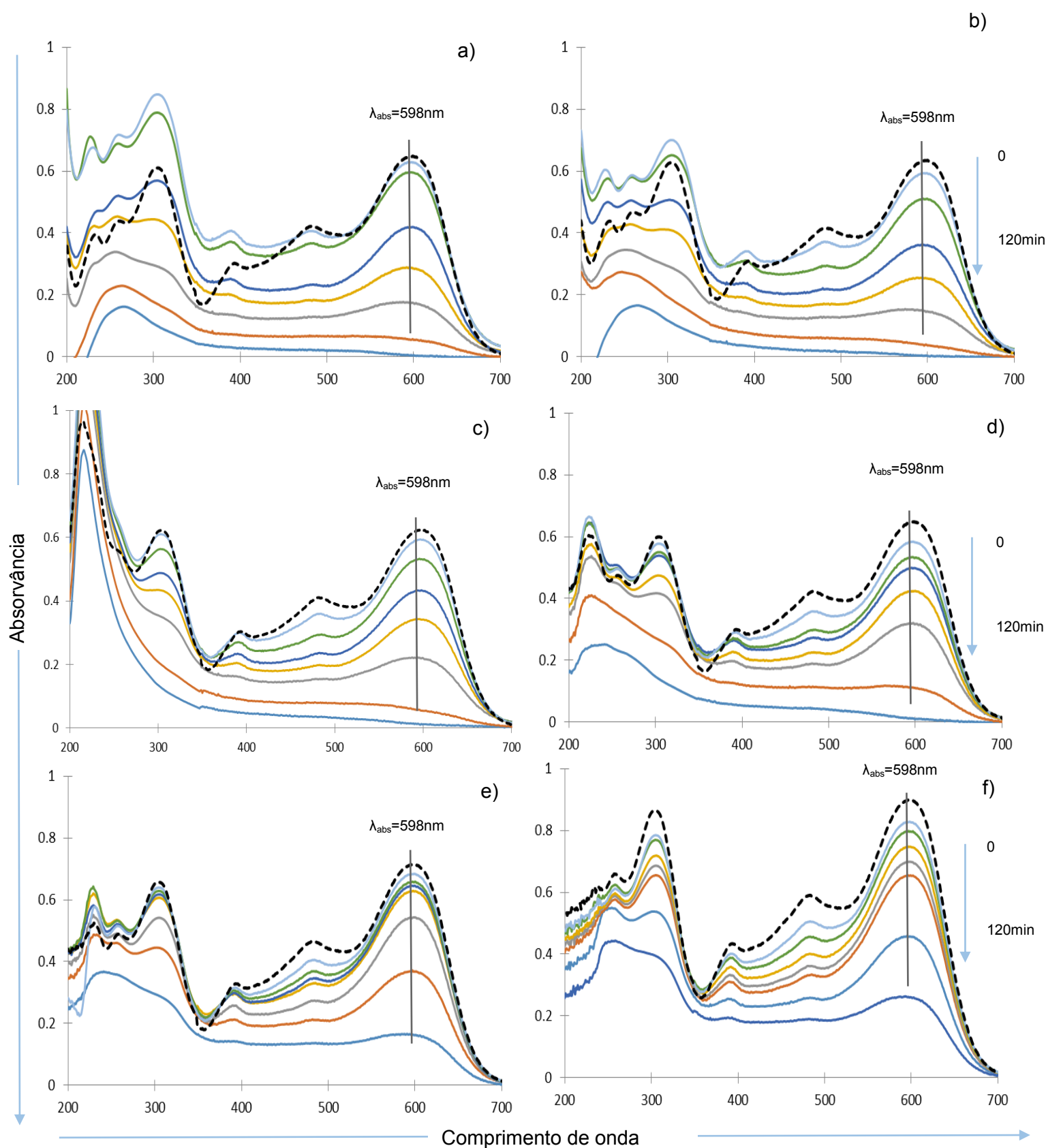


Figura 58 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Concentração de Peróxido de Hidrogénio a) $0,3 \times 10^{-3}$ b) 6×10^{-3} c) 9×10^{-3} d) $1,2 \times 10^{-2}$ e) 3×10^{-2} f) $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (----) Amostra não irradiada.

Observando os espectros para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio verificamos que existe uma grande degradação do corante na água, provando assim mais uma vez que o peróxido é bastante eficiente quando utilizado com este fim. É evidente em todos os gráficos da Figura 58, que no intervalo entre 200 e 300nm, existe uma variação de comportamento dos espectros. Na Figura 58 a) e b) verifica-se que existe produção de H_2O_2 nos primeiros dois tempos de irradiação (0 e 15 minutos), devido ao aumento das bandas de absorção nessa região do visível, nas restantes figuras esse aspecto não se verifica, podendo assim concluir que quanto maior for concentração de H_2O_2 na solução, menor vai ser a produção de H_2O_2 na reacção. Na Tabela 15 apresentamos os resultados dos cálculos efectuados.

Tabela 15 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB nos diferentes tempos de irradiação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Nome do Corante		Concentração de H_2O_2 molL ⁻¹													
	Remazol Carbon		0		$0,3 \times 10^{-3}$		6×10^{-3}		9×10^{-3}		$1,2 \times 10^{-2}$		3×10^{-2}		6×10^{-2}	
	RGB		Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%
	Conc. $TiO_2 = 0,1 mgL^{-1}$		598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.	598nm	deg.
	n irradiado		0,6806		0,6476	-	0,6336	-	0,6237	-	0,6478	-	0,7137	-	0,8972	-
0			0,1525	8,19	0,6291	2,86	0,5927	6,45	0,5927	4,97	0,5837	9,89	0,6828	4,34	0,8279	7,72
15			0,2571	17,63	0,5955	8,05	0,5096	19,57	0,5315	14,79	0,5333	17,68	0,6575	7,88	0,7956	11,33
30			0,6248	22,94	0,4190	35,30	0,3599	43,20	0,4338	30,44	0,4986	23,04	0,6446	9,68	0,7595	15,35
45			0,5606	30,67	0,2880	55,53	0,2541	59,90	0,3411	45,31	0,4231	34,69	0,6290	11,87	0,7468	16,76
60			0,5245	38,73	0,1750	72,98	0,1452	77,08	0,2190	64,88	0,3205	50,52	0,5429	23,94	0,6990	22,09
90			0,4718	62,22	0,0557	91,40	0,0400	93,69	0,0544	91,27	0,1114	82,80	0,3675	48,51	0,6533	27,19
120			0,4169	77,59	0,0046	99,29	0,0048	99,24	0,0128	97,94	0,0122	98,11	0,1631	77,15	0,4573	49,03

Da análise da Tabela 15 verificamos que este corante não se comporta da mesma forma quando reage com o H_2O_2 , como o Remazol Azul RGB, o que não era de esperar, visto que para os dois corantes um dos seus constituintes é comum. O Remazol Carbon RGB atinge degradações mais elevadas quando em contacto com menores quantidades de H_2O_2 , comprovando o que foi dito anteriormente, relativamente à produção de mais radicais hidróxilo, visto que no primeiros tempos de irradiação existe produção de H_2O_2 , sendo que com $0,3 \times 10^{-3}$ e 6×10^{-3} mol L⁻¹ de H_2O_2 , degrada aproximadamente 99%. Para a concentração de 6×10^{-2} mol L⁻¹ degrada 49,03%, indicando que existe sequestro de

radicais hidroxilo quando se junta esta concentração de H_2O_2 . A Figura 59 representa os valores de fotodegradação ao longo dos 120 minutos.

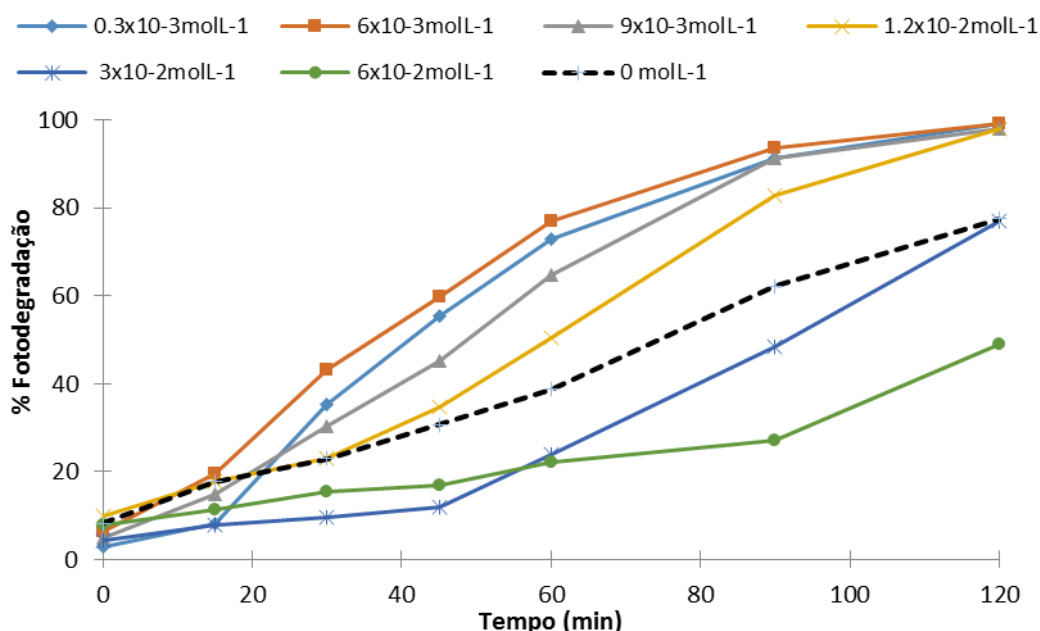


Figura 59 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo tempo. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ gL}^{-1}$. Concentração de Peróxido de Hidrogénio $0,3 \times 10^{-3}$, 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , $1,2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} , $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Para concentrações mais baixas de peróxido de hidrogénio a fotodegradação ocorre em cerca de 99% aos 120 minutos, como é no caso das seguintes concentrações $0,3 \times 10^{-3}$ e $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, sendo que aos 90 minutos, para estas mesmas concentrações a percentagem de degradação é superior a 90%. Comparando com o resultado obtido em 3.1.3 para a mesma concentração de TiO_2 , verifica-se que o acréscimo do H_2O_2 , só veio beneficiar a reacção, uma vez que se aumenta a fotodegradação em cerca de 20%. Se um efluente estiver muito contaminado com este corante impedindo a entrada de luz no efluente e assim alterando o seu comportamento, se conseguirmos diminuir essa concentração em 90% provavelmente a luz consegue penetrar no leito, não afectando assim o percurso de vida normal do efluente.

Para as concentrações mais altas verifica-se um decréscimo da eficiência do processo, tal como referem alguns autores [54].

3.4.4 Síntese dos resultados da variação da concentração de peróxido de hidrogénio

A Figura 60 refere-se a uma síntese dos resultados dos três corantes estudados, quando se adiciona H_2O_2 à solução com $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 , aos 120, 60 e 30 minutos de irradiação.

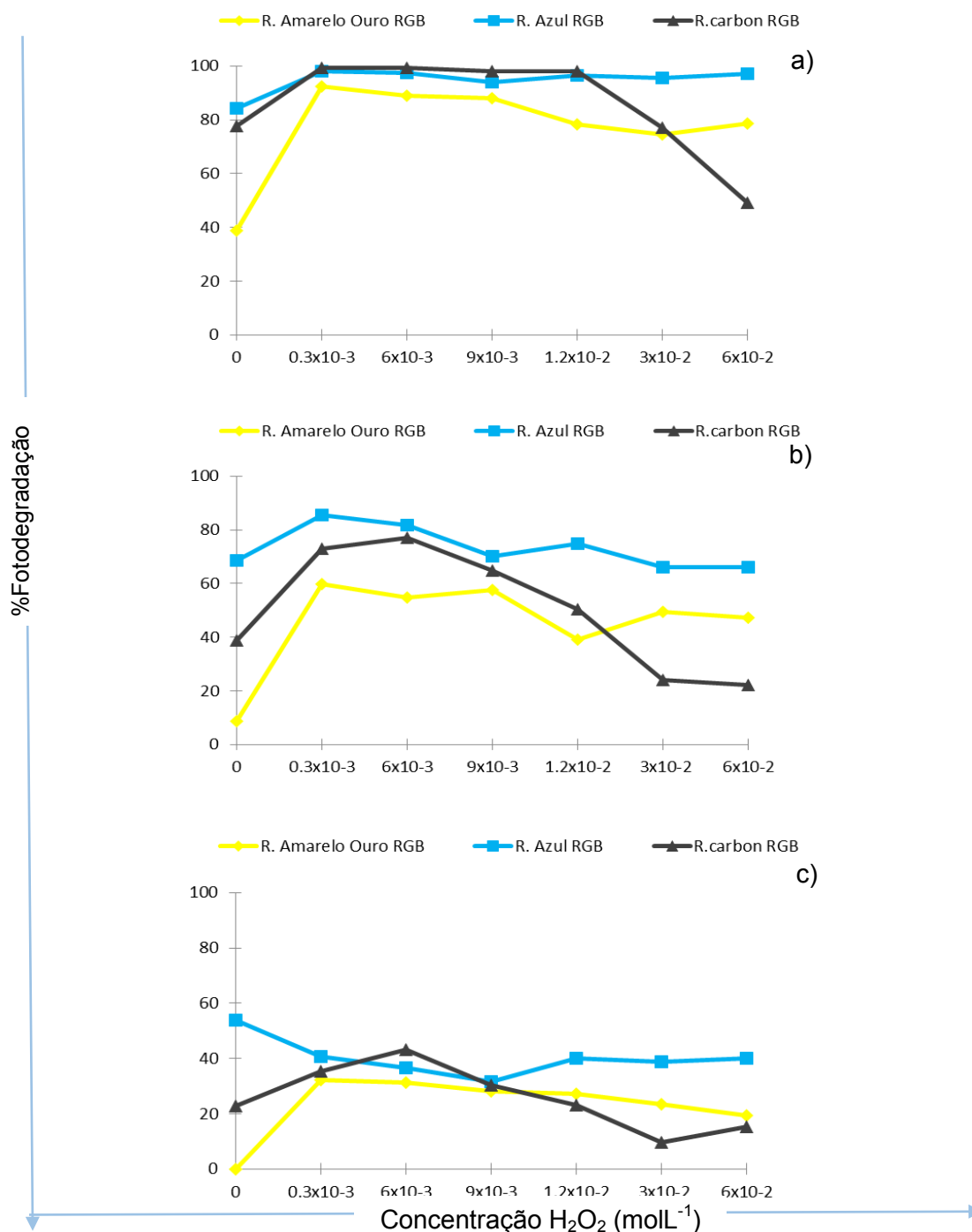


Figura 60 - Valores de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB, com peróxido de hidrogénio e $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 , ao fim de a) 120, b) 60 e c) 30 minutos de irradiação com lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio.

Da Figura 60 observa-se que os três corantes seguem a mesma tendência de degradação até à concentração de $9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . A partir da concentração de peróxido referida anteriormente, o Remazol Amarelo Ouro RGB apresenta um decréscimo gradual de degradação até atingir os 78% na concentração de $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

O Remazol Azul RGB mantém as percentagens de degradação independentemente da concentração de Peróxido de Hidrogénio, o que se verifica é uma melhoria do processo quando comparado com o estudo da variação da concentração do TiO_2 . Para a mesma concentração de TiO_2 , $0,1 \text{ g L}^{-1}$, verifica-se uma melhoria de 10%.

O Remazol Carbon RGB degrada de forma constante até à concentração de $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, atingindo aproximadamente 100% de fotodegradação. Para as duas concentrações superiores, 3×10^{-2} e $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a degradação diminui drasticamente, até aos 49%, o que significa que o peróxido de hidrogénio está em excesso nesta reacção, sequestrando assim os radicais hidroxilo.

3.5 Reciclagem do TiO_2

Este estudo consiste numa tentativa de reaproveitamento do dióxido de titânio utilizado nos estudos anteriores. Para tal definiu-se como método de estudo preparar uma solução de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB em água destilada, ao qual se juntou 1 g L^{-1} de TiO_2 .

Depois de preparada a solução, regista-se o espectro correspondente à amostra não irradiada e coloca-se a solução no escuro durante 40 minutos. De seguida a solução é colocada em agitador estático sob irradiação durante 60 minutos. Terminada a 1 hora de irradiação a solução é filtrada numa torre de filtração por vácuo, o TiO_2 é recolhido em membrana e a solução em tubo de ensaio para poder ser analisada no espectrofotómetro. A membrana é colocada a secar no excicador até ser retirada toda a humidade do TiO_2 .

Depois de seco o TiO_2 foi raspado da membrana, de forma a retirar o TiO_2 depositado, para um novo copo de 100ml onde é colocado novamente 100ml de solução, todo o restante processo é repetido. Este estudo foi realizado durante 5 ciclos de 60 minutos.

O espectro não irradiado é o mesmo visto que se preparou previamente 1 L de solução logo todos os estudos foram feitos com a mesma solução.

3.5.1 Remazol Amarelo Ouro RGB

Para este estudo preparou-se uma solução de 30mgL^{-1} de corante Remazol Amarelo Ouro RGB, e usou-se uma concentração de TiO_2 de 1gL^{-1} .

O espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Amarelo Ouro RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, foi apresentado na Figura 20. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 61 por forma a facilitar as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação.

Depois de realizados os 5 ciclos de reciclagem, registou-se o espectro de absorção de cada uma das soluções irradiadas durante 60 minutos; os resultados obtidos apresentam-se na Figura 61

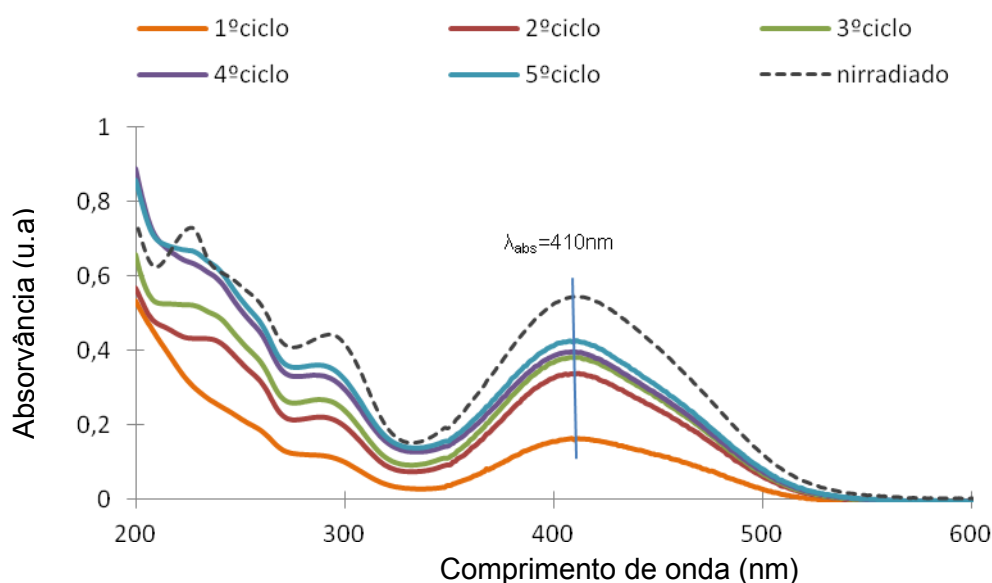


Figura 61 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Amarelo Ouro RGB em água. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (----) Amostra não irradiada.

Analisando os espectros verifica-se que existe uma diminuição da eficiência do TiO_2 ao longo dos ciclos, isto porque os espectros vão-se tornando cada vez mais próximos do da amostra não irradiada de ciclo para ciclo. À medida que se aumenta o número de

ciclos de uso do TiO_2 , a degradação diminui substancialmente. A Tabela 16 apresenta os cálculos de degradação para cada ciclo de uso de 1 gL^{-1} de TiO_2 .

Tabela 16 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2 .

Tempo(h)	Ciclos									
	1		2		3		4		5	
	Abs	%Deg	Abs	%Deg.	Abs	%Deg.	Abs	%Deg.	Abs	%Deg.
1	0,1599	70,70	0,3369	38,27	0,3820	30,01	0,3965	27,35	0,4244	22,22

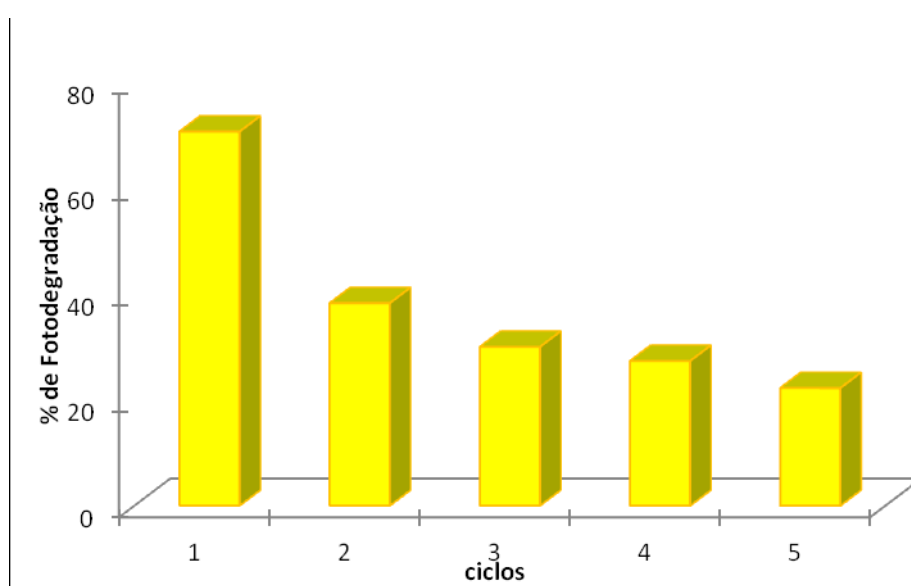


Figura 62 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 gL^{-1} .

Como já era de esperar as percentagens de fotodegradação diminuem de ciclo para ciclo, atingindo o seu máximo no primeiro ciclo com aproximadamente 71% de degradação, e chegando a 22,2% no 5º ciclo, demonstrando assim, que para este corante não é viável a o uso do catalisador reciclado.

3.5.2 Remazol Azul RGB

O espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Azul RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, foi apresentado na Figura 24. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 63 por forma a facilitar as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação.

Depois de analisadas as amostras degradadas com TiO_2 reciclado no espectrofotômetro obtivemos o conjunto de espectros representados na Figura 63.

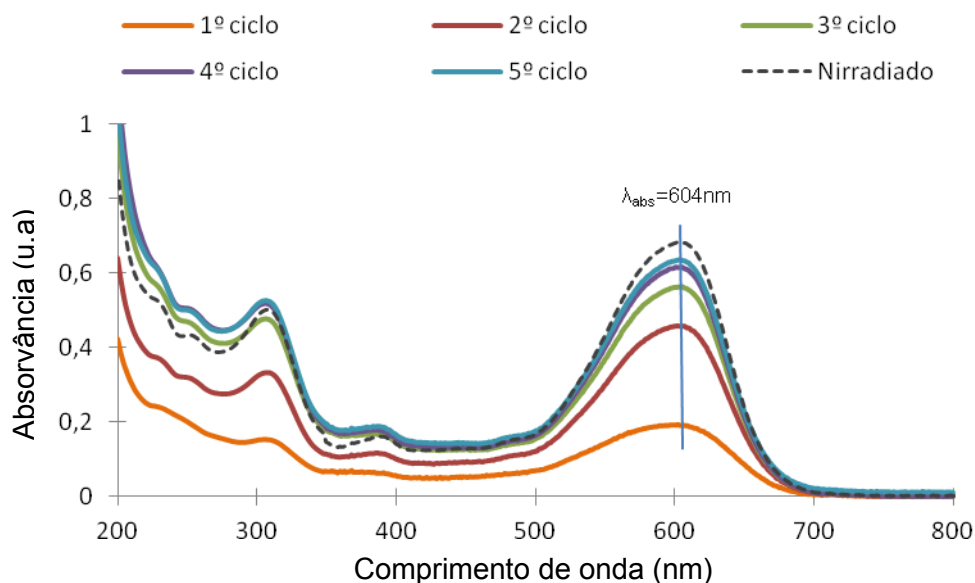


Figura 63- Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Azul RGB. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada, 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30 mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (----) Amostra não irradiada.

Analisando apenas o gráfico acima, verifica-se a eficiência do TiO_2 diminui ao longo dos ciclos, como se verificou no corante anterior.

A Tabela 17 com os cálculos comprova exactamente isso.

Tabela 17 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2 .

Tempo(h)	Ciclos									
	1		2		3		4		5	
	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg
1	0,1905	72,11	0,4564	33,20	0,5640	17,45	0,6162	9,81	0,6358	6,94

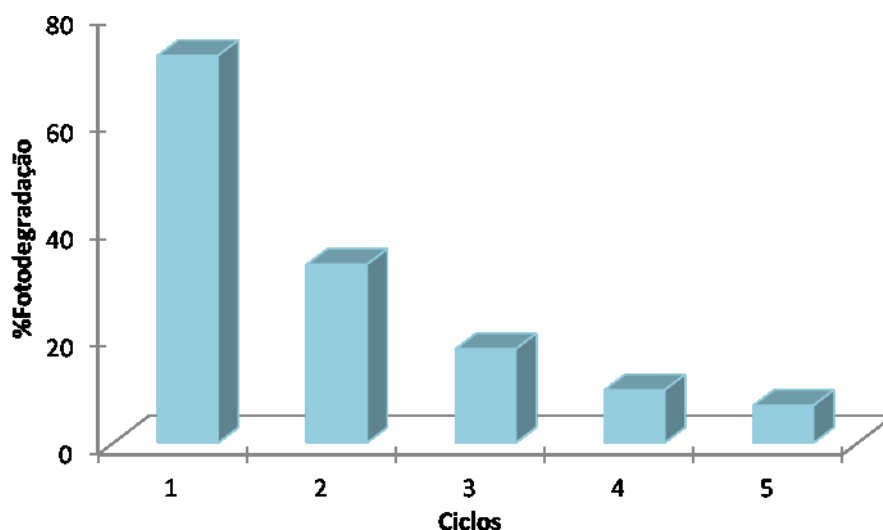


Figura 64 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Azul RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 gL^{-1} .

No ciclo 1 verifica-se uma percentagem de fotodegradação do corante na solução de 72,1%, esta percentagem de degradação vai decrescendo ao longo dos ciclos atingindo uma % de 6,94% no 5º ciclo. Através deste estudo concluímos que este método de reciclagem de TiO_2 não é eficiente ao longo dos 5 ciclos, mostrando que não se justifica a sua reciclagem. Alguns autores defendem que, se o TiO_2 for lavado com peróxido de hidrogénio e irradiado entre ciclo, esta eficiência aumenta significativamente [109]. Sendo que ainda estamos a testar esta afirmação.

3.5.3 Remazol Carbon RGB

O espectro de absorção da solução aquosa de 30 mg L^{-1} de Remazol Carbon RGB não irradiado e sem TiO_2 adicionado, foi apresentado na Figura 28. Esse espectro é repetido a tracejado na Figura 65 por forma a facilitar as alterações sofridas ao longo do processo de fotodegradação.

Depois de realizados os 5 ciclos de reciclagem, efectua-se a leitura no espectrofotómetro de onde se obtém a Figura 65.

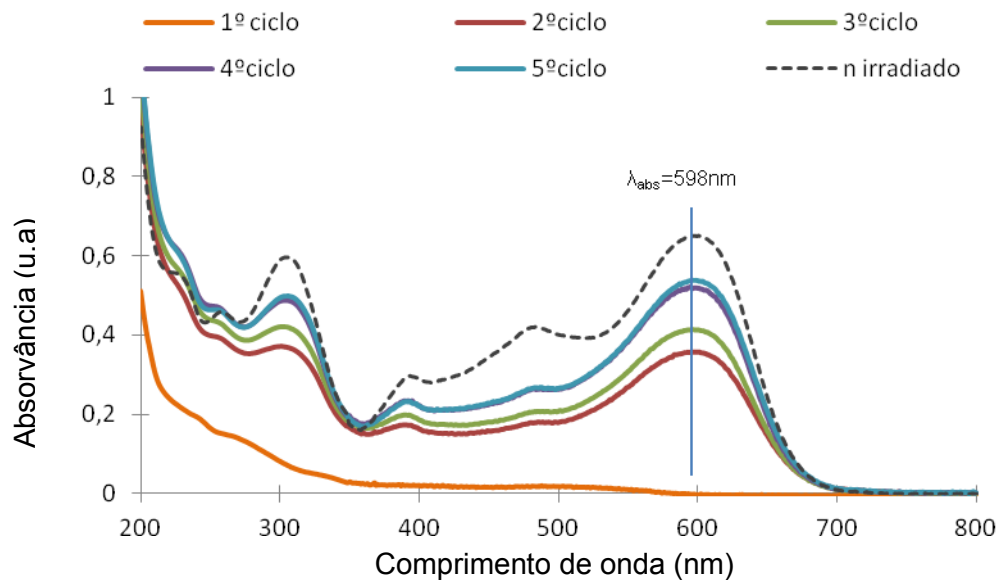


Figura 65 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de Remazol Carbon RGB. Tempo de irradiação 60 minutos. Concentração de TiO_2 adicionada, 1 g L^{-1} . Concentração de corante 30 mg L^{-1} . 5 ciclos de Reciclagem de TiO_2 . (---) Amostra não irradiada.

Tabela 18 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo de cada ciclo de 60 minutos de reciclagem do TiO_2 .

Tempo(h)	Ciclos									
	1		2		3		4		5	
	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg	Abs	%Deg
1	-0,003	100	0,3574	44,96	0,4118	36,58	0,5196	19,98	0,5372	17,26

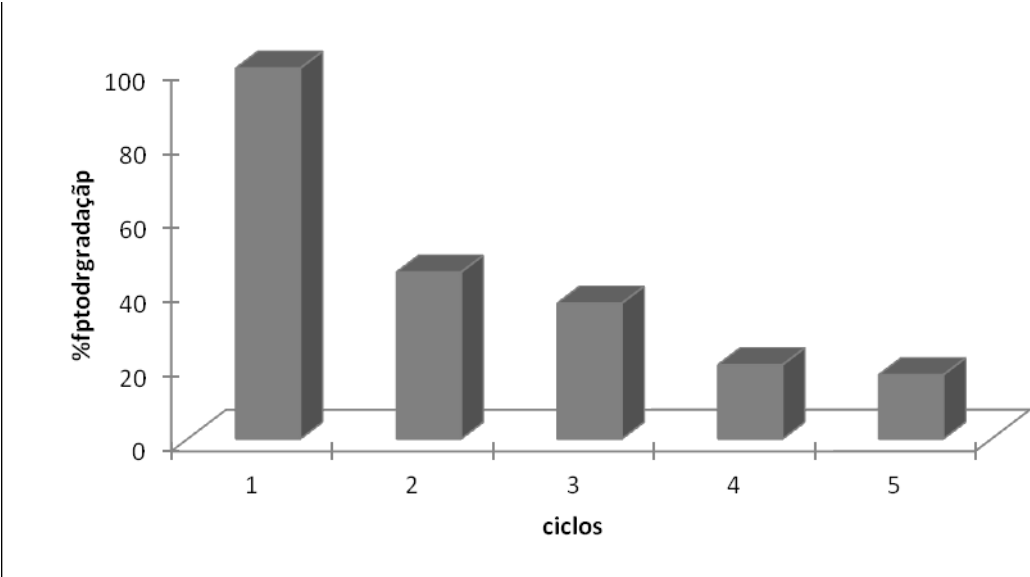


Figura 66 - Percentagem de fotodegradação do Remazol Carbon RGB ao longo dos 5 ciclos de reciclagem de TiO_2 . Concentração de TiO_2 , 1 g L^{-1} .

Como se comprova na Figura 66, no 1º ciclo o corante foi totalmente degradado, atingindo os 100% de degradação, a solução perdeu toda a cor. Nos ciclos seguintes a degradação foi decrescendo, sendo que no 5º ciclo só degradou 17%.

3.5.4 Síntese dos resultados da reciclagem do TiO_2

A Figura 67 sintetiza os valores de degradação dos corantes em estudo, após a reciclagem de 1 gL^{-1} de TiO_2 durante 5 ciclos de 60 minutos.

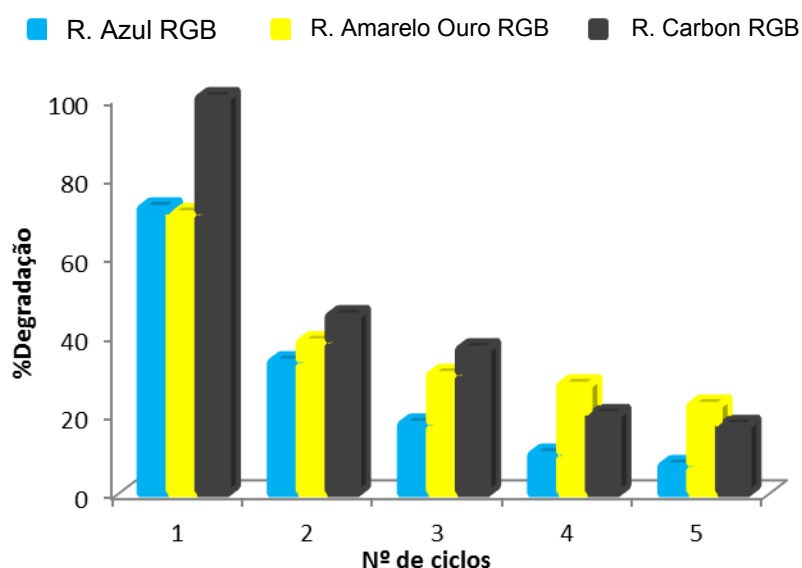


Figura 67 - Valores de Fotodegradação do Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Carbon RGB e Remazol Azul RGB, após reciclagem do TiO_2 em 5 ciclos com 1 gL^{-1} de TiO_2

Ao analisar a Figura 67, verificamos que a degradação dos corantes após a reciclagem do TiO_2 , decresce de ciclo para ciclo, sendo o que apresenta uma maior discrepância é o Remazol Carbon RGB, porque o catalisador absorve a cor do corante, impedindo que a radiação active o TiO_2 . A aglomeração e adsorção do corante em torno das partículas de TiO_2 depois de cada ciclo de degradação fotocatalítica é uma possível causa da diminuição observada da taxa de degradação, já que cada vez que o fotocatalisador é reutilizado novas partes da superfície do catalisador tornar-se-ão indisponíveis para a adsorção de corante e absorção de fótons, reduzindo assim a eficiência da reacção catalítica [54].

3.6 Fotodegradação da simulação de um Efluente Real

Foi feita uma tentativa de simular um efluente real de forma a poder estudar os efeitos da fotodegradação de um efluente com mistura dos três corantes estudados neste projecto.

As concentrações de TiO_2 usadas foram 1, 0,1 e 0 g L^{-1} . Este estudo foi realizado primeiramente com água destilada e de seguida com água do lago da ESTG.

3.6.1 Em Água Destilada

Na Figura 68 apresenta-se o espectro de absorção da solução em água destilada de 30 mg L^{-1} de efluente real simulado, não irradiado e sem TiO_2 adicionado.

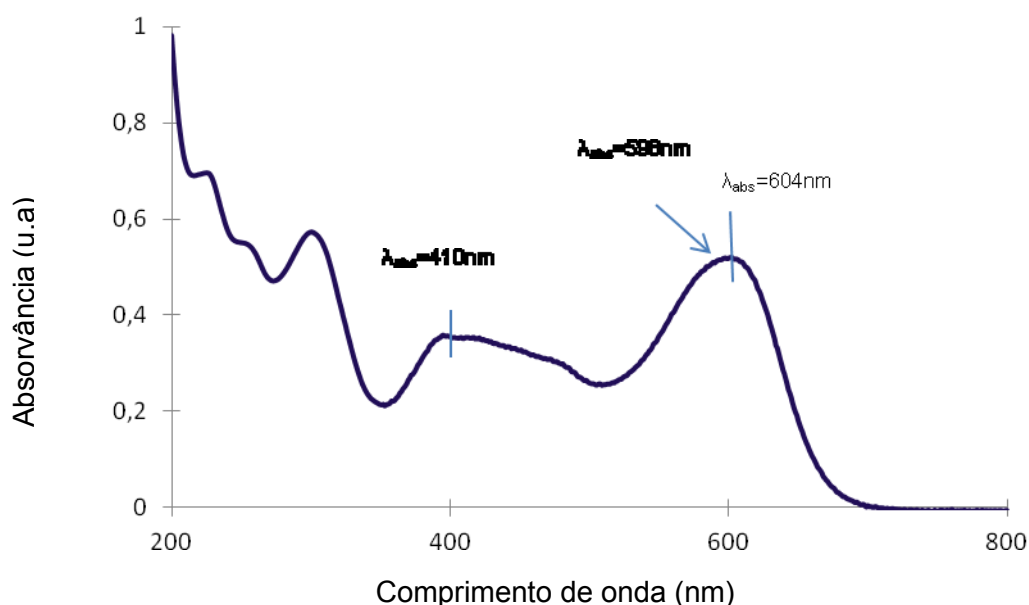


Figura 68 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L^{-1} de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro, Azul e Carbon RGB em água destilada. Amostra não irradiada.

Ao observar o espectro verificámos na região visível que este apresenta uma absorção correspondente a cada corante utilizado na simulação, verificando-se assim 3 máximos de absorção distintos sendo os seus comprimentos de onda de absorção iguais aos de cada corante quando utilizados separadamente em solução aquosa. Apresentando assim um máximo de absorção aos 604nm, correspondente ao Remazol Azul RGB, um máximo de absorção aos 598 nm que representa o Remazol Carbon RGB, e aos 410nm que indica o valor de absorção máxima para o Remazol Amarelo Ouro. Após efectuar todos os estudos de fotodegradação, variando a concentração de

TiO₂, obtivemos o seguinte conjunto de espectros de absorção apresentados na Figura 69.

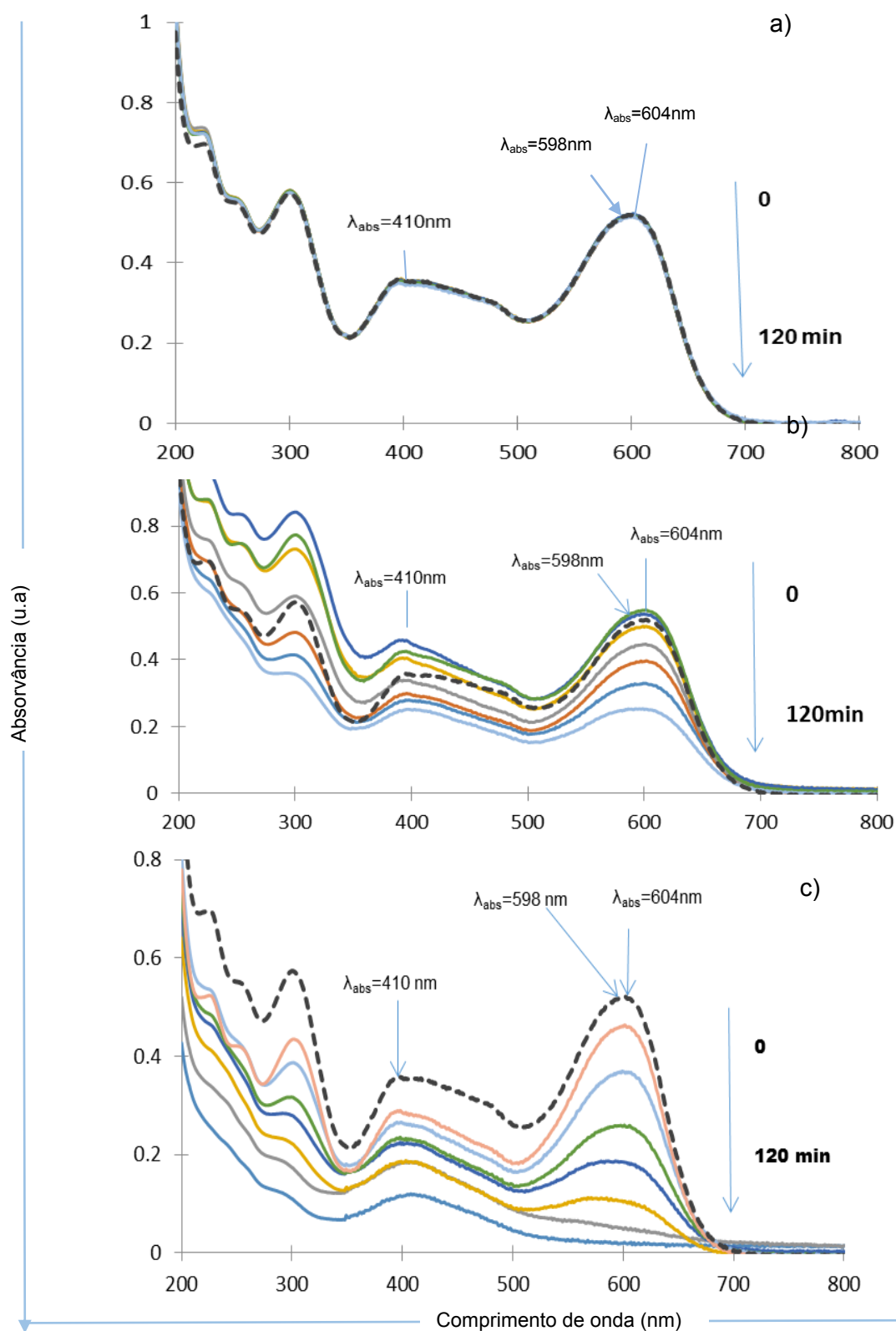


Figura 69- Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água destilada ao longo de 120 minutos de irradiação. Concentração de TiO₂ em a) 0 b) 0,1 c) 1 gL⁻¹. (---) Amostra não irradiada.

Ao observar a Figura 69 a) verificou-se que quando não se adiciona TiO_2 à solução, não existe qualquer variação do máximo de absorção em cada um dos comprimentos de onda. Na Figura 69 b) verificou-se que existe um decréscimo do máximo de absorção a partir dos 30 minutos. Na Figura 69 c) essa discrepância é ainda mais evidente, visto que é a que contém 1 g L^{-1} de TiO_2 .

A Tabela 19 especifica os valores de absorvância e de percentagem obtidos na irradiação da solução sem TiO_2 .

Tabela 19 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1} .

Tempo de irradiação da amostra (minutos)	Nome do Corante	Concentração de TiO ₂ em gL ⁻¹					
	Mistura 3 Corantes (Conc. = 30mgL ⁻¹) não irradiado	0					
		Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	598	Deg.	604	Deg.
		0	0,3512	-	0,5187	-	0,5161
15	0,3552	0	0,5216	0	0,5192	0	
30	0,3545	0	0,5207	0	0,5191	0	
45	0,3531	0	0,5199	0	0,5190	0	
60	0,3524	0	0,5199	0	0,5178	0	
90	0,3496	0,47	0,5167	0,38	0,5155	0,11	
120	0,3482	0,85	0,5165	0,41	0,5154	0,12	
		0,3437	2,14	0,5161	0,50	0,5114	0,91

Da Tabela 19 verificamos que quando se adiciona TiO_2 , ocorre degradação nos 3 comprimentos de onda correspondentes a cada corante. A Figura 70 apresenta os valores de degradação para cada comprimento de onda.

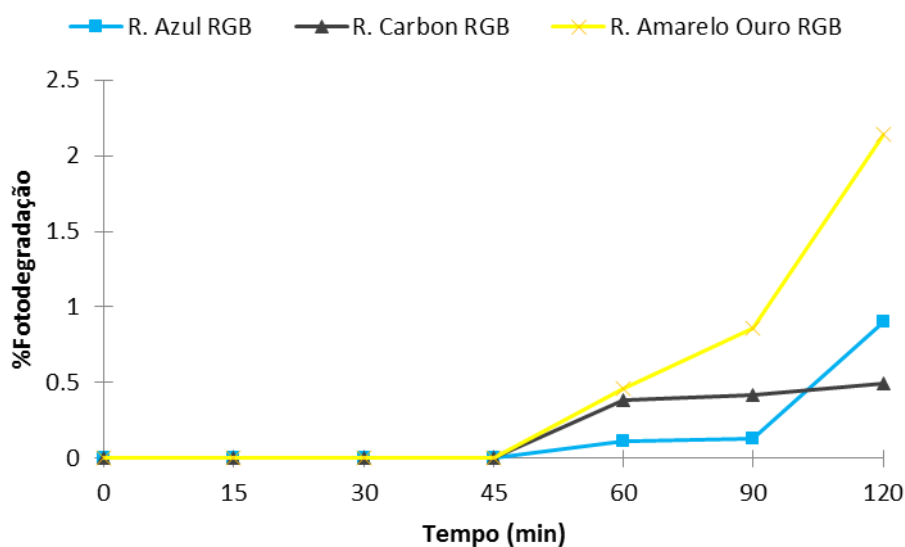


Figura 70 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1} .

A Tabela 20 corresponde aos resultados obtidos na irradiação da mistura dos três corantes com $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

Tabela 20 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ g L}^{-1}$.

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em g L^{-1}					
		0,1					
	Mistura 3 Corantes	Abs	%	Abs	%	Abs	%
	(Conc. = 30 mg L^{-1})	410nm	Deg.	598	Deg.	604	Deg.
	não irradiado	0,3512	-	0,519	-	0,516	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,4079	0	0,547	0	0,545	0
	15	0,4333	0	0,535	0	0,533	0
	30	0,3847	0	0,499	3,86	0,498	3,43
	45	0,3264	7,07	0,445	14,26	0,444	14,05
	60	0,291	17,14	0,394	24,12	0,394	23,74
	90	0,2752	21,63	0,327	36,90	0,326	36,87
	120	0,2479	29,42	0,253	51,24	0,249	51,71

Da Tabela 20 verificamos que quando se adiciona TiO_2 , ocorre degradação nos 3 comprimentos de onda correspondentes a cada corante. A Figura 71 apresenta os valores de degradação para cada comprimento de onda.

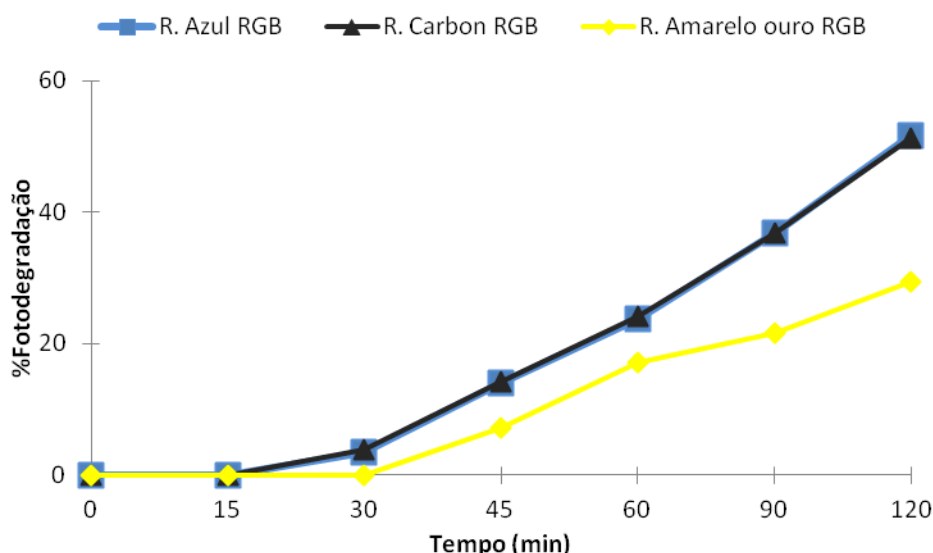


Figura 71 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1} .

Verifica-se que os dois corantes, Remazol Azul e Carbon RGB, apresentam velocidade de reacção semelhantes, pois as percentagens de degradação são idênticas com o decorrer do tempo de irradiação, atingindo 51% aos 120 minutos. O Remazol Amarelo Ouro RGB apresenta, ao longo do tempo, percentagens de degradação inferiores aos outros dois corantes, atingindo aos 120 minutos 29,42 % de degradação. Para finalizar o estudo da mistura dos 3 corantes em água destilada, temos a Tabela 21, onde vêm indicados os valores de absorvância e respectivos valores de degradação para a mistura com 1 g L^{-1} de TiO_2 .

Tabela 21 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1} .

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em g L^{-1}					
	Mistura 3 Corantes (Conc. = 30 mg L^{-1})	1					
		Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	598	Deg.	604	Deg.
	não irradiado	0,3512	-	0,519	-	0,516	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,2788	20,62	0,459	11,41	0,459	11,00
	15	0,2604	25,84	0,366	29,41	0,366	29,04
	30	0,2292	34,74	0,259	50,03	0,256	50,40
	45	0,2208	37,12	0,185	64,31	0,182	64,81
	60	0,1835	47,73	0,105	79,74	0,101	80,38
	90	0,1843	47,51	0,051	90,24	0,047	90,81
	120	0,1194	66,01	0,02	96,18	0,018	96,44

Quando se adiciona 1 g L^{-1} de catalisador à solução verifica-se um comportamento idêntico ao referido anteriormente para a concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , apenas se conseguem atingir percentagens de degradação superiores a 96% para os dois corantes Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, e para o Remazol Amarelo Ouro RGB 66,01%, como indica a Figura 72.

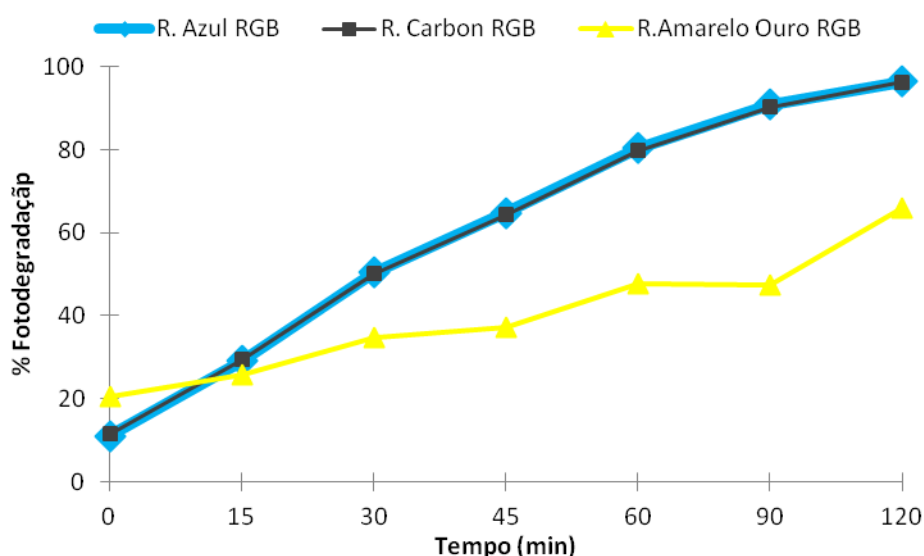


Figura 72 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1} .

Os dois corantes mais escuros, apresentam uma fotodegradação superior a 90% aos 90 minutos, atingindo os 96% ao tempo 120 minutos. A solução após os 120 minutos perdeu a sua cor escura, apresentando apenas uma cor amarelada. Este comportamento deve-se ao facto da incompleta mineralização do Remazol Amarelo Ouro RGB, como já tinha acontecido nos estudos anteriores. O máximo que este corante atinge nestas condições é de 66% aos 120 minutos.

3.6.2 Em Água do Lago da ESTG

Na Figura 73 apresenta-se o espectro de absorção da solução em água do Lago da ESTG de 30 mg L⁻¹ de efluente real simulado, não irradiado e sem TiO₂ adicionado.

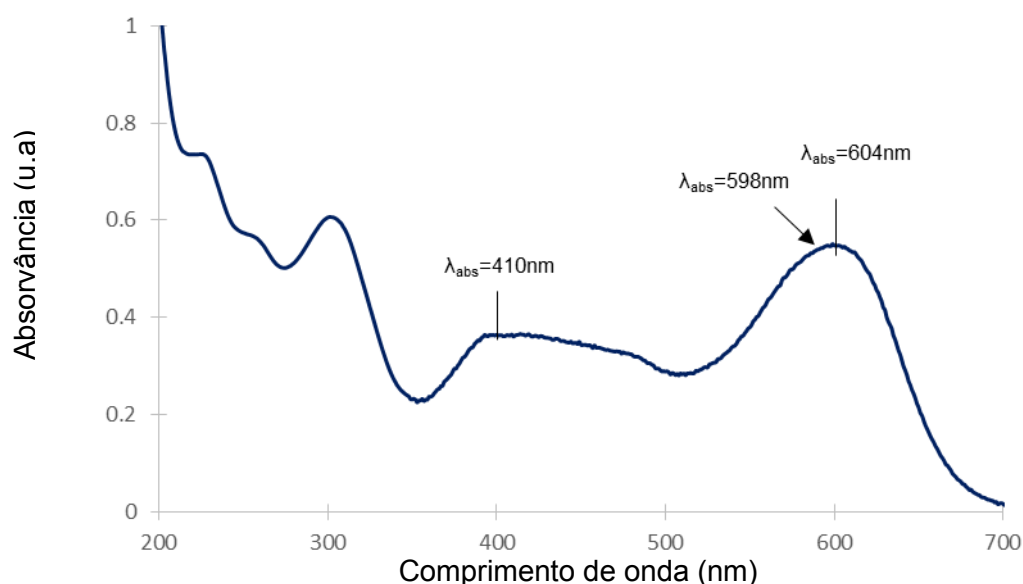


Figura 73 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água do Lago da ESTG. Amostra não irradiada.

Ao observar o espectro verificámos na região visível que este apresenta uma absorção correspondente a cada corante utilizado na simulação, verificando-se assim 3 máximos de absorção distintos sendo os seus comprimentos de onda de absorção iguais aos de cada corante quando utilizados separadamente em solução aquosa. Apresentando assim um máximo de absorção aos 604nm, correspondente ao Remazol Azul RGB, um máximo de absorção aos 598 nm que representa o Remazol Carbon RGB, e aos 410nm que indica o valor de absorção máxima para o Remazol Amarelo Ouro. Da análise no espectrofotómetro obtivemos o seguinte conjunto de gráficos, representados na Figura 74.

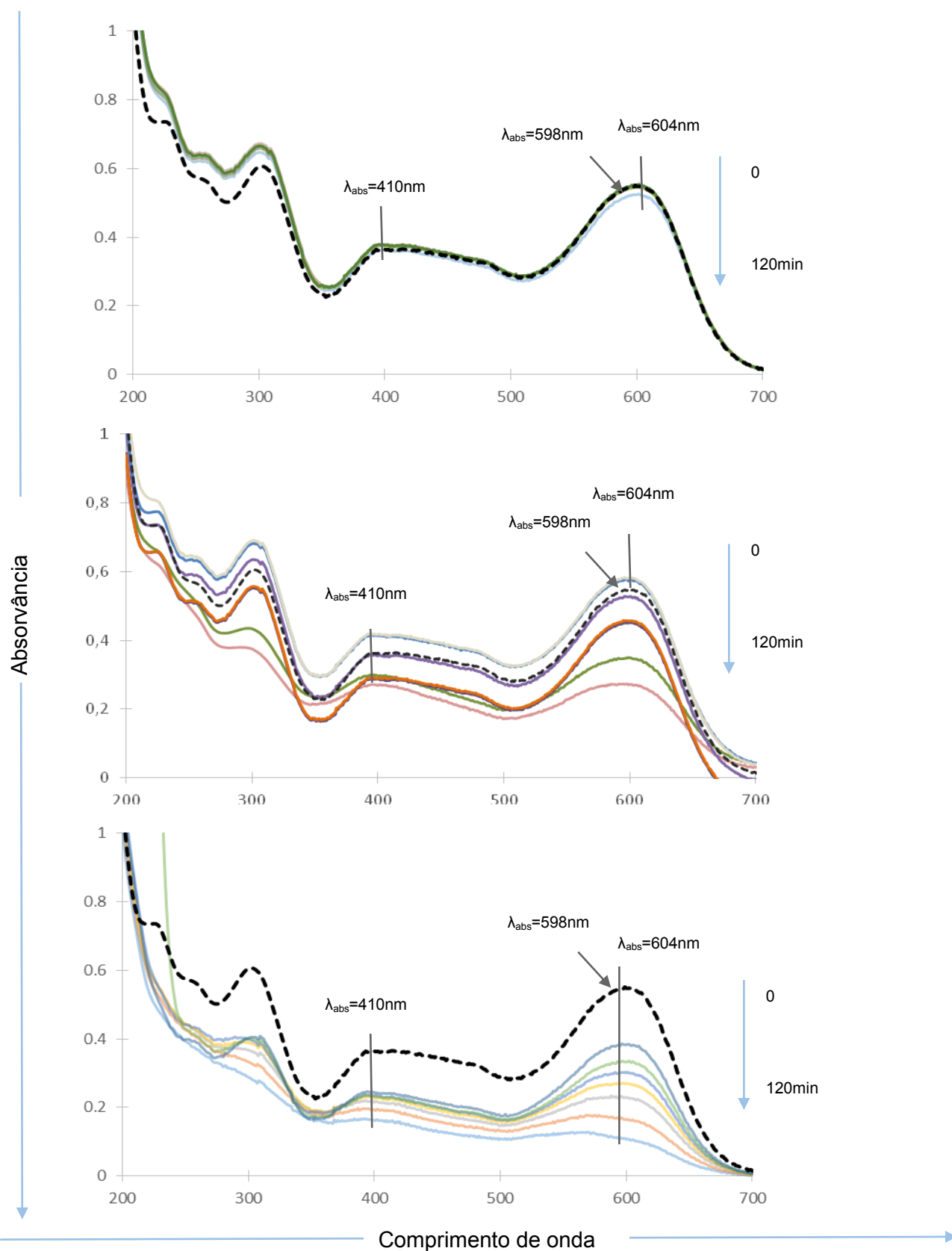


Figura 74 - Espectro de absorção molecular ultravioleta visível de 30 mg L⁻¹ de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB em água do Lago da ESTG ao longo de 120 minutos de irradiação. Concentração de TiO_2 em gL⁻¹ a)0, b)0,1, c)1. (---) Amostra não irradiada.

Ao observar a Figura 74 verificou-se que quando não se adiciona TiO_2 à solução, não existe qualquer variação do máximo de absorção em cada um dos comprimentos de onda, quando existe é muito ligeira. No gráfico b) verificou-se que existe um decréscimo do máximo de absorção a partir aos 30 minutos em relação ao espectro da amostra não irradiada. No gráfico c) essa discrepância é ainda mais evidente, logo aos 0 minutos, visto que é a que contém 1 g L^{-1} de TiO_2 .

A Tabela 22 especifica os valores de absorvância e de percentagem obtidos na irradiação da solução sem TiO_2 .

Tabela 22 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1} .

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em g L^{-1}					
		0					
		Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	degradação	598	degradação	604	degradação
		(Conc. = 30 mg L^{-1})					
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	n irradiado	0,3603	-	0,546	-	0,546	-
	0	0,3759	0	0,551	0,00	0,551	0,00
	15	0,3705	0	0,547	0,00	0,546	0,00
	30	0,3727	0	0,548	0,00	0,547	0,00
	45	0,371	0	0,545	0,00	0,544	0,00
	60	0,375	0	0,549	0,01	0,549	0,34
	90	0,3767	0	0,546	0,19	0,544	0,44
	120	0,3598	0,134	0,525	3,90	0,521	4,66

Da tabela verifica-se que não existe uma degradação significativa da mistura dos três corantes, não ultrapassando os 0,2% no comprimento de onda correspondente ao Remazol Amarelo Ouro RGB e não ultrapassando os 5 valores para os outros dois corantes, estes valores de degradação devem-se à fotólise directa como se pode verificar na Figura 75.

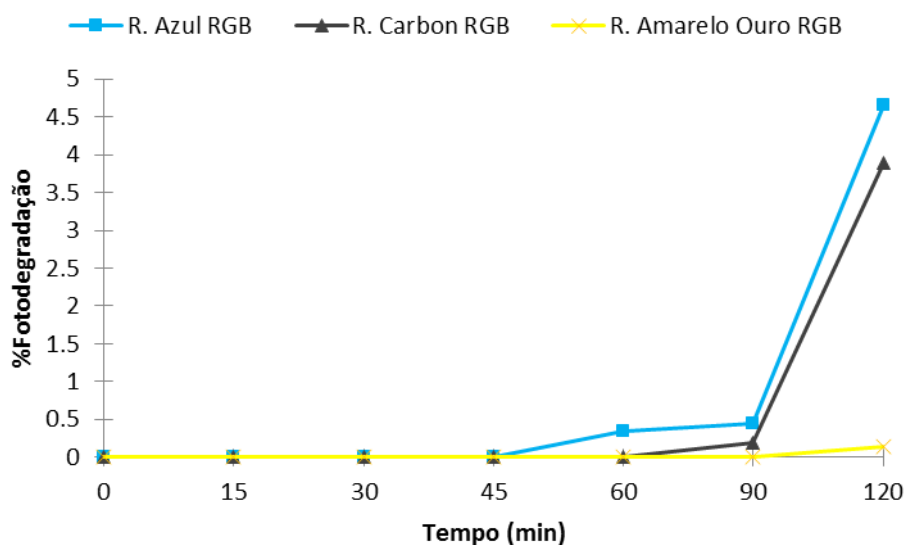


Figura 75 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 0 g L^{-1} .

Verifica-se que os dois corantes, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, apresentam velocidades de reacção semelhantes, visto que as percentagens de degradação são idênticas com o decorrer do tempo de irradiação, atingindo o máximo de 4,66% aos 120 minutos. O Remazol Amarelo Ouro RGB apresenta sempre, ao longo do tempo, percentagens de degradação inferiores aos outros dois corantes, atingindo aos 120 minutos 0,134 % de degradação.

Para finalizar o estudo da mistura dos 3 corantes em água destilada, apresentamos a Tabela 23, onde vêm indicados os valores de absorvância e respectivos valores de degradação para a mistura dos corantes em água do Lago da ESTG.

A Tabela 23 corresponde aos resultados obtidos na irradiação da mistura dos três corantes com 0,1 g L^{-1} de TiO_2 .

Tabela 23 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ g L}^{-1}$.

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em gL^{-1}					
	Mistura 3 Corantes (Conc. = 30mgL^{-1})	0,1					
		Abs	%	Abs	%	Abs	%
		410nm	Deg.	598	Deg.	604	Deg.
	n irradiado	0,3603	-	0,546	-	0,546	-
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	0	0,4119	0	0,5805	0	0,5812	0
	15	0,4107	0	0,5778	0	0,5732	0
	30	0,3528	2,08	0,5287	3,24	0,5259	3,76
	45	0,2952	18,07	0,4575	16,28	0,4541	16,90
	60	0,2883	20,00	0,4505	17,55	0,4507	17,52
	90	0,2707	24,87	0,3498	35,98	0,3458	36,72
	120	0,2679	25,66	0,2733	49,98	0,2692	50,74

Da Tabela 23 verificamos que quando se adiciona TiO_2 , ocorre degradação nos 3 comprimentos de onda correspondentes a cada corante. A Figura 76 apresenta os valores de degradação para cada comprimento de onda.

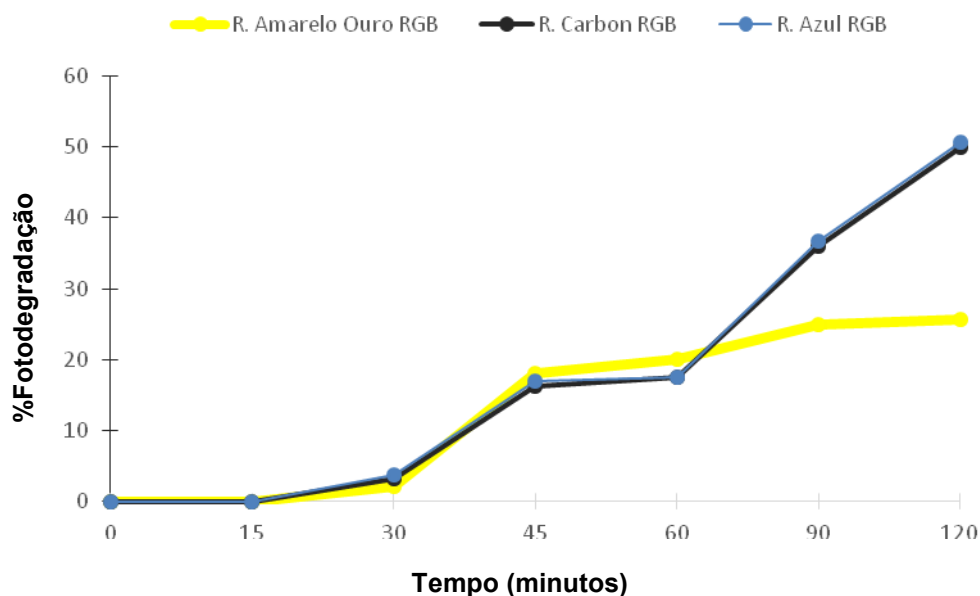


Figura 76 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 $0,1 \text{ g L}^{-1}$.

Verifica-se que os dois corantes, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, apresentam velocidade de reacção semelhantes, visto que as percentagens de degradação são idênticas com o decorrer do tempo de irradiação, atingindo o máximo de 5°,74% aos 120 minutos. O Remazol Amarelo Ouro RGB apresenta sempre, ao longo do tempo, percentagens de degradação inferiores aos outros dois corantes, atingindo aos 120 minutos 25,66 % de degradação. Para finalizar o estudo da mistura dos 3 corantes em água destilada, temos a Tabela 24, onde vêm indicados os valores de absorvância e respectivos valores de degradação para a mistura com 1g L^{-1} de TiO_2 .

Tabela 24 - Valores de absorvância e percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1} .

	Nome do Corante	Concentração de TiO_2 em g L^{-1}					
	Mistura 3 Corantes (Conc. = 30mg L^{-1})	1					
		Abs 410nm	% deg	Abs 598	% deg	Abs 604	% deg
Tempo de irradiação da amostra (minutos)	n irradiado	0,3603	-	0,546	-	0,546	-
	0	0,24	33,41	0,384	29,80	0,38	30,41
	15	0,2298	36,22	0,333	38,98	0,331	39,40
	30	0,2269	37,04	0,302	44,75	0,3	45,10
	45	0,222	38,38	0,271	50,44	0,267	51,06
	60	0,2112	41,39	0,229	58,15	0,227	58,51
	90	0,1899	47,28	0,165	69,72	0,162	70,27
	120	0,1582	56,10	0,109	80,00	0,105	80,84

Quando se adiciona 1g L^{-1} de catalisador à solução verifica-se um comportamento idêntico ao referido anteriormente para a concentração de $0,1\text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , atinge-se percentagens de degradação a 80% e 80,84% para os dois corantes Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, respectivamente, e para o Remazol Amarelo Ouro RGB 56,10%, como indica a Figura 77.

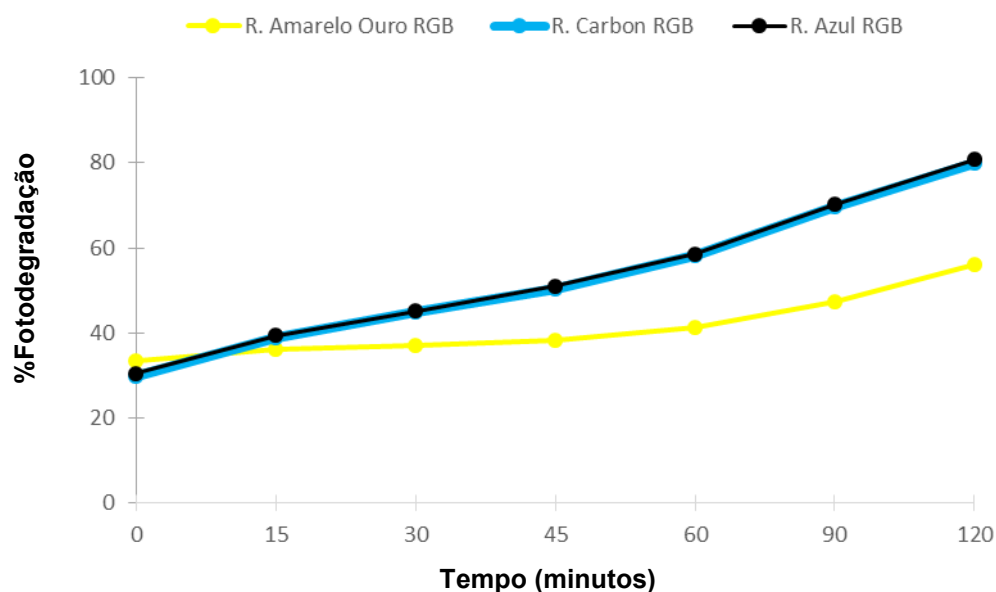


Figura 77 - Percentagem de fotodegradação de uma mistura dos corantes Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB, Remazol Carbon RGB. Concentração de TiO_2 1 g L^{-1} .

Ao tempo 0 minutos de irradiação os 3 corantes já apresentam alguma degradação, reagindo apenas ao contacto com o semiconductor. Os dois corantes mais escuros, apresentam uma fotodegradação de aproximadamente 70% aos 90 minutos, atingindo os 80% ao tempo 120 minutos. A solução após os 120 minutos perdeu a sua cor escura, apresentando apenas uma cor amarelada. Este comportamento deve-se ao facto da incompleta mineralização do Remazol Amarelo Ouro RGB, como já tinha acontecido nos estudos anteriores. O máximo que este corante atinge nestas condições é de 56,10% aos 120 minutos.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho pretende ser um contributo para o estudo da remoção de corantes têxteis, azo, em solução aquosa usando Processos Oxidativos Avançados, recorrendo ao uso de semicondutores como o TiO_2 , ou oxidantes como o H_2O_2 , ou ainda variando as condições do efluente, tal como a variação do pH e da concentração do corante.

Os processos de tratamento de efluentes são importantes e continuarão a sê-lo enquanto se continuar a produzir este tipo de resíduos. Como tal é importante que se reduza a sua produção e sempre que possível, deve-se proceder à eliminação da fonte poluidora, optando por compostos não poluentes. Na indústria têxtil deve-se dar prioridade à utilização de corantes menos agressivos e de preferência que sejam biodegradáveis. A utilização de corantes adequados, mesmo que aportem um custo superior, poderá evitar investimentos em sistema de tratamento que acarretam enormes custos de operação e manutenção. As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico, onde são descarregados. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas.

Os processos de oxidação avançados são caracterizados pela produção de radicais hidroxilo (OH^\cdot). Estes processos vêm revolucionar o tratamento de efluentes uma vez que são bastante eficientes, quando utilizados para a remoção de cor e decomposição das moléculas complexas dos corantes, sendo mais eficientes do que os tratamentos tradicionais.

Os processos oxidativos avançados podem ser utilizados isoladamente ou em conjunto com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizados como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado [89].

Este trabalho foi realizado com objectivo de estudar a degradação de efluentes têxteis simulados com três corantes azo, nomeadamente o Remazol Amarelo Ouro RGB, o Remazol Azul RGB e o Remazol Carbon RGB. Para estudar a degradação variou-se a concentração do semicondutor TiO_2 , a concentração de cada corante no efluente, o pH da solução, a concentração de H_2O_2 . Realizou-se também um estudo da eficiência do

semicondutor quando reutilizado durante 5 ciclos de 60 minutos e simulou-se um efluente real contendo uma mistura dos 3 corantes estudados.

No decorrer do estudo utilizaram-se dois geradores de radicais hidroxilo, o TiO_2 e H_2O_2 , que se mostraram muito eficazes, quer isolados, quer em conjunto, verificando-se um aumento da eficiência da reacção quando em conjunto.

Entre os corantes utilizados, Remazol Amarelo Ouro RGB, Remazol Azul RGB e Remazol Carbon RGB, os que apresentaram maior eficiência de degradação foram os corantes de cor mais escura, o Remazol Azul e o Carbon RGB. Ao contrário do que seria de esperar visto que o Remazol Amarelo Ouro RGB, por apresentar uma cor clara e translúcida, deveria permitir uma melhor penetração da radiação na solução, aumentando assim a activação do semicondutor TiO_2 , provocando o aumento da formação de radicais hidroxilo.

As quantidades de TiO_2 utilizadas, tal como as variações dos restantes estudos foram seleccionadas de acordo com resultados já obtidos no grupo de investigação [54]. Os tempos de irradiação das amostras, com lâmpada de 125W de mercúrio de vapor, para efectuar a degradação, foram seleccionados a partir de outros estudos semelhantes [54], verificando-se que para alguns casos os 120 minutos são pouco eficientes, aconselhando assim um aumento deste tempo, para se obter melhores resultados, noutros casos verifica-se uma fotodegradação completa a tempos inferiores.

Concluimos assim que o tempo de irradiação deve ser ajustado a cada composto poluente, tal como as quantidades de TiO_2 .

As concentrações de TiO_2 usadas variaram entre 0 e 1 gL^{-1} , os resultados obtidos foram semelhantes para os três corantes, no sentido em que a degradação aumenta com o aumento da concentração de TiO_2 , para as concentrações inferiores a $0,0005 \text{ g L}^{-1}$, não se verificou degradação do corante Remazol Amarelo Ouro, e Remazol Carbon RGB. O Remazol Azul RGB apresenta 1,34% de degradação quando não se adiciona TiO_2 à solução indicando que esta degradação ocorreu por fotólise directa. Com a concentração de 1 gL^{-1} atingiu-se 88,51 % para o Remazol amarelo ouro RGB, 99,50% para o Remazol Azul RGB (atingindo valores superiores a 90% aos 45 minutos de irradiação). O Remazol Carbon degrada 98% aos 120 minutos de irradiação (atingindo valores superiores a 90% aos 30 minutos). Analisando os resultados obtidos conclui-se que quanto maior for a concentração de catalisador, maior será a percentagem de degradação.

O estudo realizado em 3.2, visa analisar a influência da concentração do corante na reacção fotocatalítica. As concentrações de corante variaram de 30 mg L⁻¹ a 150 mg L⁻¹, e a concentração de TiO₂ usada foi de 0,1g L⁻¹. Este estudo revelou-se de enorme importância para perceber como é que o corante adsorve na superfície do catalisador, foi observado que à medida que se aumenta a concentração do corante, menor será a degradação do corante. O Remazol amarelo Ouro apresenta 38, 51% de degradação ao fim de 120 minutos na solução de 50mg L⁻¹ de corante, verificando-se uma percentagem de degradação semelhante à da solução com concentração de 30 mg L⁻¹ para a mesma concentração de TiO₂. Nota-se um decréscimo acentuado da degradação, à medida que se observa o resultado das concentrações mais altas. A 150 mg L⁻¹ só se verifica uma degradação de 4,55%. O Remazol Azul RGB já apresenta um decréscimo acentuado da degradação, quando se aumenta a concentração de 30 mg L⁻¹ para 50 mg L⁻¹, a variação é de 84 para 17%. Para a concentração de 150mg L⁻¹ a degradação atingida foi de 11,34%. O Remazol Carbon RGB apresenta baixas de percentagem ainda maiores de 77% para 9%, quando se aumenta concentração de 30mg L⁻¹ para 50mg L⁻¹. Atingindo apenas 1,19% para a concentração de 150mg L⁻¹.

Variou-se o pH das soluções, 2, 4, 7, 9 e 11, de forma a estudar a sua influência nas moléculas dos corantes. Neste estudo com o Remazol Amarelo Ouro RGB, verificou-se que este degrada de forma mais eficiente a pH ácidos (72% a pH 2), estando este facto relacionado com o efeito de carga na superfície do TiO₂, a carga do corante e com a formação de radicais hidroxilo. Este comportamento pode ser explicado pela carga de superfície do catalisador TiO₂, que, quando em meio ácido a superfície de TiO₂ está carregada positivamente, enquanto que em condições alcalinas se encontra carregado negativamente. Considerando a estrutura do CI Reactive Orange 107 (Figura 45), um excesso de carga positiva na superfície de TiO₂ promove uma forte interacção com os grupos SO₃⁻ do corante. Um excesso de carga negativa favorece a repulsão do corante através da superfície do TiO₂, diminuindo assim a actividade catalítica do semiconductor, em meio alcalino (29% a pH 11). Os corantes Remazol Azul e Carbon RGB já mostram resultados semelhantes tanto em meio ácido como em meio básico, o Remazol Azul RGB degrada 80,99% a pH 2 e 77% a pH 11. O Remazol Carbon RGB degrada menos, em relação aos dois corantes anteriores, 51% a pH 2 e 58% a pH 11.

O estudo realizado em 3.4 visou estudar qual o efeito da adição de H₂O₂ à reacção heterogénea, que funciona como uma segunda fonte de radicais hidroxilo, de forma averiguar se esta adição iria favorecer ou não a degradação, em relação ao TiO₂ isolado.

De facto, verificou-se que esta adição melhora bastante a reacção descrita em 3.1. Para a concentração de H_2O_2 mais baixa, verificou-se, para os três corantes em estudo uma degradação sempre superior a 90%. No estudo do corante Remazol Amarelo Ouro (3.4.1) verifica-se que existe sequestro dos radicais hidroxilo, visto que quanto maior é a concentração de TiO_2 , menor é a percentagem de degradação, verificando-se uma diminuição de 92% para 78,70%, da concentração $0,3 \times 10^{-3}$ para $6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O Remazol Carbon RGB apresenta resultados semelhantes ao Remazol Amarelo Ouro, a diferença consiste no decréscimo das percentagens, visto que baixa de 99% para 49% para as mesmas concentrações referidas para o Remazol Amarelo Ouro. Por sua vez o Remazol Carbon RGB apresenta um comportamento completamente diferente, visto que qualquer que seja a concentração de H_2O_2 apresenta valores de degradação sempre superiores a 90%.

De forma a poder estudar a viabilidade de se reutilizar o TiO_2 em vários ciclos de fotocatalise, realizou-se o estudo demonstrado em 3.5. Os ciclos de utilização do TiO_2 foram de 60 minutos, e repetidos por 5 vezes. Obtivemos resultados bastante semelhantes para os três corantes, a eficiência do TiO_2 foi diminuindo a cada ciclo, Para o Remazol Ouro as percentagens de degradação, para cada um dos 5 ciclos, respectivamente, foram 70,70, 38,27, 30,01, 27,35, 22,22%. Para o Remazol Azul RGB foram 72,11, 33,20, 17,45, 9,81, 6,94% de degradação e para o Remazol Carbon RGB as percentagens são 100, 44,96, 36,58, 19,98, 17,26%. Alguns autores defendem que a lavagem do TiO_2 entre cada ciclo com peróxido de hidrogénio, aumenta a eficiência deste processo.

Para além dos ensaios referido acima simulámos um efluente real misturando os 3 corantes; um dos estudos foi realizado em água destilada e o outro com água do Lago da ESTGP, variando apenas as concentrações de TiO_2 , 0, 0,1 e 1 gL^{-1} , para uma solução de 30 mgL^{-1} de mistura de corantes. Os espectros destas soluções apresentam 3 máximos de absorção, cada um correspondente a um dos corantes da mistura, como tal os cálculos foram efectuados para os 3 picos, 410, 598 e 604 nm. Quando não se adiciona TiO_2 , a qualquer uma das soluções aquosas, existem pequenas percentagens de perda de cor que atribuímos à fotólise directa. Ao adicionar-se $0,1 \text{ gL}^{-1}$ de TiO_2 verifica-se em ambas as soluções aquosas que os picos que mostram maior degradação são os correspondentes ao Remazol Azul e Carbon RGB, que rondam os 51% enquanto que o o Remazol Amarelo Ouro ronda os 29 %, em água destilada. Estes valores são bastante semelhantes aos obtidos quando se usou água do lago, a variação das percentagens de

degradação de uma solução é de aproximadamente 1%. Quando se adiciona 1gL^{-1} de TiO_2 à solução de água destilada verifica-se percentagens de degradação, para o Remazol Azul e Carbon RGB, de 96% enquanto que o Remazol Amarelo Ouro RGB apresenta 66% de fotodegradação. Na solução preparada com água do lago da ESTG, estas percentagens são ligeiramente inferiores, na ordem dos 80% para os corantes mais escuros e de 56% para o Remazol Amarelo Ouro RGB. Temos no entanto consciência que este último estudo apenas permitiu verificar se a presença de cada um dos corantes inibe ou não a degradação dos restante corantes presentes na mistura. A mistura de 3 corantes por nós efectuada não é um verdadeiro efluente simulado, pois existem outros reagentes adicionados durante o processo de tingimento que podem afectar o rendimento do processo de fotodegradação. Não nos foi contudo possível obter efluentes reais quer por não termos encontrado empresa que use estes compostos, quer por nenhuma delas se mostrar disponível a fornecer efluentes.

Após realizar todos os estudos podemos concluir que este tipo de POAs são eficientes na degradação de corantes azo, provenientes da Indústria têxtil, tendo em conta que os processos devem ser ajustados à natureza do contaminante como foi referido anteriormente.

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

A natureza interdisciplinar desta área permite o desenvolvimento das pesquisas em diversas direcções. Seguem-se alguns pontos indicativos dos estudos a realizar no futuro:

1. Optimizar o tempo de irradiação: Todos os estudos efectuados foram sujeitos a um tempo de irradiação de 120 minutos, seria interessante estudar se para baixas concentrações de TiO_2 , a eficiência da degradação seria superior se o tempo de irradiação fosse maior.

2. Alterar a fonte de radiação: Os estudos realizados em laboratório, utilizando POAs são, normalmente, realizados tendo como fonte de radiação uma lâmpada de UV. Seria de grande importância, alterar esta fonte de forma a tornar o custo do tratamento inferior. Poder-se-á realizar estudos em que se utiliza a luz solar para irradiar as amostras. Teriam que ser ajustados os tempos de irradiação e as concentrações de TiO_2 , muito embora estudos efectuados no grupo para corantes indigoides [91] tenham revelado uma enorme coincidência de efectividade das condições seleccionadas para aqueles corantes para tratamento com lâmpada de 125 Watts de mercúrio ou luz solar. Da mesma forma, foi com base nesse estudo [91] que decidimos usar apenas esta fonte de radiação já que as outras lâmpadas UV normalmente usadas nestes estudos [8, 13] e disponíveis no nosso laboratório, fornecem intensidades de radiação muito mais fracas e não comparáveis (tanto em intensidade como em distribuição espectral) com a intensidade da luz solar.

3. Estudar os produtos resultantes da fotocatalise: a identificação dos produtos resultantes da degradação dos corantes pelos radicais hidroxilo, pode fornecer informações importantes acerca da selectividade dos radicais para cada classe de corantes e dos locais preferenciais de ataque e contribuir para a optimização das condições de tratamento. Permitirá também entender as diferenças provocadas pela irradiação com diferentes fontes de luz, visto que todas elas têm espectros de emissão consideravelmente diferentes.

4. Testes em efluentes reais da Indústria têxtil: A maioria dos estudos realizados com corantes são efectuados com água destilada. Seria de grande interesse a utilização de amostras de efluentes proveniente de diferentes fábricas têxteis de forma a poder avaliar a eficiência do fotocatalisador TiO_2 , nesses meios. É expectável que a presença de matéria orgânica e de iões que capturam os radicais OH^\bullet , como os carbonatos, alterem as eficiências de degradação.

5. Testes usando outras geometrias de reactores laboratoriais, por forma a conseguir maior eficiência do processo. Nomeadamente usamos apenas um reactor de batelada agitado. Seria interessante desenvolver um reactor contínuo que também utiliza-se a lâmpada de 125 Watts de vapor de mercúrio para comparar a eficiência dos dois processos.

6. Testes usando reactores piloto. Nem sempre o aumento de escala inerente à passagem das experiências laboratoriais para a escala industrial é directo. Por isso é muito útil realizar testes em reactores piloto. No início de 2013 este grupo de investigação vai dar início a este tipo de estudos na Plataforma Solar de Almeria, em Espanha. Foram já estabelecidos contactos com a Universidade da Extremadura (UEX, Badajoz) para podermos também utilizar os seus reactores piloto, com o mesmo fim.

7. Iniciar estudo de remediação de efluentes contendo outras classes de corantes: nomeadamente antraquinónicos, visto que no grupo já se efectuaram bastantes estudos com corantes azoicos e indigóides [54, 55, 91].

8. Diferentes POAs: Para além de se usar fotocatalise heterogénea, poder-se-ia submeter os corantes em estudo a ensaios de fotocatalise homogénea, para se apurar se a degradação dos corantes se assemelha nos dois métodos. Estão também já em curso estudos recorrendo às metodologias baseadas no processo de Fenton.

9. Remoção de TiO_2 da solução: É importante estudar outras formas de retirar o TiO_2 em suspensão da solução. Filtrar as partículas de TiO_2 requer o uso de um filtro de malha muito apertada, de forma a reter todas as partículas. Esta operação requer bastante tempo, pelo que é necessário encontrar outras formas de realizar esta operação, tornando-a mais eficiente.

10. Estudo de metodologias de imobilização de TiO_2 em suportes. Isto evitaria a necessidade de remoção do fotocatalisador.

11. Continuar a estudar as metodologias de reuso do fotocatalisador.

6 BIBLIOGRAFIA

- 1- Luis, P. Remoção de cor em efluentes têxteis por adsorção em materiais inorgânicos de origem natural. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto 2009.
- 2- Zollinger, H.; Color Chemistry, 2ª ed., V.C.H. Publishers, New York, 1991.
- 3- Beltrame, L. Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. Dissertação de Pós-graduação em Engenharia Química, para obtenção do Grau de Mestre. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.
- 4- Cooper, P. Color in Dyehouse Effluent. Society of Dyers and Colorists, West Yorkshire, 1995.
- 5- Morais, L. Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção. Tese de Mestrado em engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1996.
- 6- Zanoni, M.V.B., Carneiro, P.A. O descarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje, 29:174 (2001) 61-64.
- 7- Xiaoning, W., Jinping, J., Yalin, W. Degradation of C.I. Reactive Red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation. Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 315–321.
- 8- Oliveira, A.S., Saggioro, E.M., Pavesi, T., Moreira, J.C., Vieira Ferreira, L.F. Solar Photochemistry for Environmental Remediation - advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. In: Molecular Photochemistry- Various aspects,. Satyen Saha, (ed.) InTech., Amsterdam, 2012, 195-222. ISBN 979-953-307-364-3.
- 9- Reyes, C., Fernández, J., Freer, J., Mondaca, M.A., Zaror, C., Malato, S., Mansilla, H. D., Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A 184 (2006) 141-146.
- 10- Didier, R., Malato, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification Sci. Total Environ. 291(2002) 85–97.
- 11- Goswami, D.Y, Sharma, S.K, Mathur, G.D., Jotshi, C.K. Techno-economic analysis of solar detoxification systems. J. Solar Energy Eng. 119 (1997) 108 – 113.

- 12- Herrmann, J.M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115 –129.
- 13- Malato, S., Blanco, J., Herrmann, J.M. (Eds.), Solar catalysis for water decontamination. *Catalysis Today* 54(2–3) (1999) 191-378. 16 papers.
- 14- Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, D., Goslich, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today* 58 (2000)199 –230.
- 15- Blanco, J., Malato, S., Fernandez, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunotte, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, KH., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F., Rangel, C.M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* 67(4-6) (2000) 317 – 330.
- 16- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1–21.
- 17- “Breve Esboço do Aparecimento e História da Indústria Têxtil.” http://negocios.maiadigital.pt/hst/sector_actividade/textil_vestuario/caracterizacao/esboco Acesso em 28/09/2012.
- 18- "Spinning Jenny". <http://wikihistoria.wikispaces.com/Spinning+Jenny>. Acesso em 28/09/2012.
- 19- Análise da Indústria Têxtil e Vestuário no Norte de Portugal e Galiza: Consolidação da Complementaridade do “Cluster” Transfronteiriço na Euroregião CENIT – Centro de Inteligência Têxtil 2009 Projecto “EUROclusTEX.
- 20- “Ein Portugiese und keine Wikinger oder Hildesheimer haben das Land der heutigen USA zuerst betreten” Publicado: 24/08/2012 <http://www.briefeankonrad.com/2012/08/ein-portugiese-und-keine-wikinger-oder.html> Acesso em 29/09/2012.
- 21- Cochicho, J.A.C., A Real Fábrica Das Sedas e Fábricas Anexas – Séculos XVIII e XIX ; disponível em: <http://www.apotec.pt/fotos/editor2/A%20REAL%20FABRICA%20DAS%20SEDAS%20E%20FABRICAS%20ANEXAS.pdf> Acesso em 29/09/2012.
- 22- “Texteis: O Sector está melhor do que o país”. Oliveira K, Gomes S. - Publicado:11.06.2011.http://jpn.c2com.up.pt/2011/06/11/texteis_o_sector_esta_melhor_do_que_o_pais.html Acesso em 1/10/2012

- 23- “Análise da Indústria Têxtil e do vestuário.” Vaconcelos, E. Publicado: 26/10/2006 <http://foreigners.textovirtual.com/edit-value/analise-da-industria-textil-do-vestuario.pdf> Acesso em 1/10/2012.
- 24- “A indústria têxtil e vestuário portuguesa., no quadro da regeneração industrial europeia.” ATP- Associação Têxtil e Vestuário de Portugal. Publicado: 29/02/2008 <http://seeds3.sima.org.pt/files/Dr%20Paulo%20Vaz%20%20-%20ATP.pdf> Acesso em 1/10/2012.
- 25- Braile, P.M., Cavalcanti, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias. CETESB, São Paulo:, 1993.
- 26- Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238 (1972) 37 – 38.
- 27- Twardokus, R.G. Reuso De Água No Processo De Tingimento Da Indústria Têxtil. Dissertação De Mestrado Para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Florianópolis, Dezembro de 2004.
- 28- Porto, A.E., Schoenhals, M. Tratamento de Efluentes, Reúso de Água e Legislação Aplicada em Lavanderia Têxtil Industrial, III Simpósio Ambiental da Universidade Tecnológica federal do Paraná, 28 -30 Maio 2012.
- 29- Dec lei 236/98; DR- 1ª Série A Nº176 de 1-8-1998. Páginas 3676 – 3722.
- 30- Wang, Y., Yu, J. Absorption and degradation of synthetic dyes on the mycelium of *Trametes versicolor*. *Water Sci. Technol.* 38 (1998). 233-238.
- 31- Souza, A.A.U., Melo, A.R., Pessoa, F.L.P., Souza, S. M. The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water [Resources. Conservation and Recycling 54 \(12\)](#) (2010) 1405–1411.
- 32- Nihel, B.A., Noura, K., Palmerid, J., Deratanie, A., Sghaier, A. Comparison of tertiary treatment by nanofiltration and reverse osmosis for water reuse in denim textile industry *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 111–117.
- 33- Chambino, T., Correia, A. Prevenção De Resíduos Na Industria Têxtil. Comunicação apresentada 1º Congresso Lusófono Sobre Ambiente e Energia - 3ª Jornadas de Energia de Cascais. Actas do Congresso, 2009, 20- 22 de Setembro.
- 34- Banat, I.M. et al. Microbial decolorization of textile dye containing effluents; a review. *Bioresourc. Technol.*,58(3) (1996) 217-227.
- 35- Guaratini, C., Zanoni, M. Corantes têxteis. *Quimica Nova*; 23 (2000) 71-78.

- 36- Duran, N., Esposito, E., Biodegradação da Lignina e tratamento de efluentes por fungos ligninolíticos, em Microbiologia Ambiental (Melo, I.S.; Azevedo, J.L. Editores) Jaguariuna – Embrapa-CNPMA; São Paulo, 1997, 269-292.
- 37- Filho, E.B.S., Motta, M.C.M., Oliveira, E.H., Junior, W.B. Estudo Sobre A Utilização Da Lama Vermelha Para A Remoção De Corantes Em Efluentes Têxteis Quim. Nova, 31 (2008) 985-989.
- 38- Asselborn, V.M., Zalocar de Domitrovic, Y., Aplicación de bioensayos algales uniespecíficos para evaluar los efectos de un efluente textil y la calidad del agua de una laguna receptora (Corrientes, Argentina). Universidad Nacional del Nordeste, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas 2000, Argentina, 2000.
http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt/2000/6_biologicas/b_pdf/b_017.pdf
acesso 5/10/2012.
- 39- Rutherford, L.A., Hennigar, P., Doe, K.G., Nicol, M.L., Holmes, M.M.E., MacDonald, B.C., Horne, W.H., Chemical characterization, aquatic toxicity and environmental impact of untreated effluent discharges from three textile mills in the Atlantic Region. Environment Canada, Environmental Protection, Atlantic Region, Dartmouth, Nova Scotia (EPS-5-AR-93-1), 1992.
- 40- Gómez, N., Sierra, M.V., Cortelezzi, A., Rodrigues, A. Effects of discharges from the textile industry on the biotic integrity of benthic assemblages; Ecotoxicol Environ. Saf. 69 (2008) 472–479.
- 41- Clarke, E. A. and Steinle, D. Health and environmental safety aspects of organic colorants. Review of Progress in Coloration and Related Topics 25 (1995) 1–5.
- 42- Abrahart, EN. Dyes and their Intermediates. New York: Chemical Publishing, 1977, pp. 1–12.
- 43- “Dyes and Pigments” <http://www.scienceclarified.com/Di-El/Dyes-and-Pigments.html#ixzz252VuZDtO> Acesso em 25/09/2012.
- 44- McLaren, K. The Colour Science of Dyes and Pignents, 2ª ed, Adam Hilger Ltd., Bristol, England, 1986.
- 45- Salem, V. Tingimento Têxtil: Fibras, conceitos e tecnologias, Edgar Blucher Ltd., São Paulo, Brasil, 2010.
- 46- Schimmel, D. Adsorção Dos Corantes Reativos Azul 5G E Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial. Dissertação obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Toledo, 2008.
- 47- Peters, R.H.; Textile Chemistry; Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975.

- 48- Alcântara, M.R. e Daltin, D.; A Química do Processo Textil, Química Nova 19 (1996), 320-330.
- 49- Venkataraman, K.; The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes; Academic Press; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).
- 50- Forgiarini, E. Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima Horseradish Peroxidase (HRP), Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil, 2006.
- 51- Silva, A.C. Degradação de corante em meio salino por ozonização. Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 52- Colour Index, Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 3ª ed., Bradford 1971, 1ª rev. 1975, 2ª Rev. 1982, 4ª ed (electronica), 2002.
- 53- Araújo M.; Castro E.M.M. – Manual de Engenharia Têxtil. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986.
- 54- Saggioro E., Oliveira A.S., Pavesi T., Maia C., Vieira Ferreira L.F., Moreira J.C.. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, Molecules 16 (2011) 10370-10386.
- 55- Oliveira A.S., Saggioro E., Barbosa N., Mazzei A., Vieira Ferreira L.F., Moreira J.C. Surface Photocatalysis: A Study of the Thickness of TiO₂ Layers on the Photocatalytic Decomposition of Soluble Indigo Blue Dye. Rev. Chim. 62 (2011) 462-468.
- 56- Lima da Silva, G., Redução De Corante em Efluente de Processo de Tingimento de Lavanderias Industriais por Adsorção em Argila. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2005.
- 57- Moraes S.G., Durán N. Kunz A., Peralta- Zamora P. Novas Tendências No Tratamento de Efluentes Têxteis. Quim. Nova 25 (2002) 78-82.
- 58- “Química dos Corantes”, <http://alkimia.tripod.com/corantes.htm> acesso em 20/10/2012.
- 59- Silva, C.G., Wang W., Faria, J.L., Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 314–324.
- 60- Glaze, W.H., Kang ,J.W., et al. The Chemistry of Water-Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen-Peroxide and Ultraviolet-Radiation. Ozone-Science & Engineering, 9 (1987) 335-352.

- 61- Doménech, X., Jardim, W.F., Litter, M.I.(Eds.) Eliminacion de Contaminantes por Fotocatálises Heterogénea, Digital Grafic: La Plata, 2001.
- 62- Morais J.L. Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados d Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário. Tese Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 63- Teixeira, C.P.A.B., Jardim, W.F. Processos Oxidativos avançados Conceitos Teóricos. Caderno Temático vol.3, Unicamp, 2004.
- 64- Peres J.A., Lucas M.S. POAs: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e fluentes. Série didáctica ciências aplicadas 425 – Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, Vila Real, 2011.
- 65- Berkeley L. Evaluation of Titanium Dioxide as a Photocatalyst for Removing Air Pollutants. Prepared For: California Energy Commission Public Interest Energy Research Program Prepared By National Laboratory.
- 66- Barros Bruno, C. Contribuição para o estudo da utilização de materiais fotocatalíticos para a degradação de cianobactérias e microcistinas em massas de águas naturais. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa 2011.
- 67- Robertson, P.K.J.; Lawton, L. A.; Cornish, B.J.P.A.; Jaspars, M. Processes influencing the destruction of microcystin-LR by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 16 (1998) 215-219.
- 68- Antoniou M.G., Nicolaou P.A., Shoemaker J.A., de la Cruz A.A., Dionysiou D.D. Impact of the morphological properties of thin TiO₂ photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanotoxin, microcystin-LR. *Applied Catalysis B: Environmental* 91(2009)165-173.
- 69- Nogueira, C.M. Ação de micro e nanopartículas de dióxido de titânio sobre a resposta inflamatória no intestino delgado de camundongos. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Medicina de Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- 70- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Res.* 37 (2003) 993-1004.

- 71- Pruden, A.L., Ollis, D.F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis* 82 (1983) 404-417.
- 72- Vogna, D.; Marotta, R.; Napolitano, A.; Andreozzi, R.; D'Ischia, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug Diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water Res.* 38 (2004) 414-422.
- 73- Vohra, M.S. & Davis, A.P. Photocatalytic Oxidation: The process and its practical applications *Proceedings of the Twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference* (A.P. Davis, ed.), Technomic Publishing Co., USA, 1993, Pages 275-282.
- 74- Tseng, J., Huang, C.P. Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management* 42(2) (1990) 12-39.
- 75- Ziolli R., Jardim W. Mecanismo De Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂ *Quím. Nova* .21 (1998) 319-325.
- 76- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N.. Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1523 –1529.
- 77- Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., Andrade, A.P., Reyes, J., Duran N., Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation Of Reactive Dyes *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 83-90.
- 78- Gouvêa, C.A.K., Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., Peralta-Zamora, P. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, *Chemosphere*, 40 (2000) 433–440.
- 79- Kiriakidou, F., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes *Catalysis Today* 54 (1999) 119-130.
- 80- Li, X.Z., Zhao, Y.G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse *Wat. Sci. Technol.* 39 (1999) 249-255.
- 81- . Naskar, S., Pillay, S.A., Chanda, M. Photocatalytic Degradation of Organic Dyes in Aqueous Solution with TiO₂ Nanoparticles Immobilized on Foamed Polyethylene Sheets. *Photochem. Photobiol. A.* 113 (1998) 257-264.
- 82- Soon, A.N.; Hameed, B.H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269 (2011) 1-16.

- 83- Kunz, A., Freire, R.S., Rowedler, J.J.R., Mansilla, H., Rodriguez, J., Duran, N. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozono em escala de laboratório. *Quim. Nova* 22 (1999) 425-428.eyen
- 84- EPA Handbook. Advanced Photochemical Oxidation Processes (1998). Disponível em: (<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/625r98004.html>) Acesso em: 1/12/2012.
- 85- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H. e Moussa, Y., Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*. 57 (2003) 67-75.
- 86- Nogueira, R.F.P., Trovo, A.G., Silva, M.R.A.. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Química Nova* 30 (2007) 400-408.
- 87- Yoo, H.; Cho, S.; Ko, S. Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment. *Journal Environmental Science Health A*. 36 (2001) 39-44.
- 88- Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. B98 (2003) 33-50.
- 89- Kammradt, P.B., Remoção de Cor de Efluente de Tinturarias Industriais através de Processos de Oxidação Avancada, Tese de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- 90- The Mercury Vapour Lamp “,
<http://www.lamptech.co.uk/Documents/M1%20Introduction.htm>, acesso em 1/6/2012.
- 91- Saggiaro, E., Oliveira, A.S., Buss, D., Magalhães, D., Vidal, L., Pavesi, T., Vieira Ferreira, L.F., Moreira, J.C. Titanium dioxide photocatalysis of indigo carmine in water using artificial and solar light reactors and its ecotoxicological effects, Submitted.
- 92- Rachel, A., Lavédrine, B., Aguer, J-P., Boule, P. Photochemical study of 4,4'-dinitrostilbene-2-2'-disulfonate (DSD) degradation in water. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151 (2002) 137-143.
- 93- Morais, J.L., Sirtori, C., Zamora, P.G.P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogénea integrada ao processo biológico convencional. *Química Nova* 29 (2006) 20-23.

- 94- Homem, V. Tecnologias alternativas de remoção de antibióticos de águas contaminadas. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2011.
- 95- Mohammad, A.F., Behnoosh, A., Hossein, V. Degradation of Petroleum Aromatic Hydrocarbons using TiO₂ Nano-Powder Film. Journal Environmental Technology, Environmental Technology (2012) 1-8.
- 96- Klais, O. Hydrogen Peroxide Decomposition In The Presence Of Organic Material: A Case Study Thermochim. Acta 225 (1993) 213-222.
- 97- Freire, R.S., Peregrini, R., Kubota, L.T., Durán, N., Zamora, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados. Química Nova 23 (2000) 504-511.
- 98- Cooper, W.J., Zika, R.G., Petasne, R.G., Plane, J.M.C. Photochemical Formation Of Hydrogen Peroxide In Natural Waters Exposed To Sunlight Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 1156-1160.
- 99- Baldry, M.G.C. The bactericidal, fungicidal and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid. J. Appl. Bacteriol. 54 (1983) 417-423.
- 100- Gonçalves, M.L.S.S., [Métodos instrumentais para análise de soluções : análise quantitativa](#), 4ª ed, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2001.
- 101- Clark, B.J., Frost, T., Russell, M.A., UV Spectroscopy, Techniques, instrumentation and handling. Techniques in visible and Ultraviolet Spectrometry Volume 4. Chapman & Hall, London, England, 1993.
- 102- Freitas, O.M.M. Remoção de corantes reactivos em efluentes têxteis simulados usando um adsorvente biológico. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2000.
- 103- Galo, A.L., Colombo, M.F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. Quim. Nova, 32 (2009) 488-492.
- 104- Oliveira, A.S., Fotoquímica e Fotofísica de Corantes Adsorvidos em Sólidos. Tese de Doutoramento em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 1997.
- 105- Rocha, F.R.P. Estratégias Para Aumento De Sensibilidade Em Espectrofotometria UV-Vis. Química Nova, 27 (2004) 807-812.
- 106- Reis, A.G.S.M. Estudo Da Formação de Centros de Cor Por Radiação UV no BaLiF₃ Dopado com Metais Divalentes e Terras Raras. Dissertação de

Mestrado para obtenção do título de Mestre em Ciências. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. Sergipe. 2004

- 107- Kurbus, T.; Le Marchal, A.M. ; Voncina, D.B. Comparison of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 58 (2003) 245-252.
- 108- Salvador, T., Marcolino Jr, L.H., Peralta-Zamora, P. Degradação de Corantes Têxteis e Remediação de Resíduos de Tingimento por Processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton *Quim. Nova*, 35(5) (2012) 932-938
- 109- Xie Y., Yuan C. Transparent TiO_2 sol nanocrystallites mediated homogeneous-like photocatalytic reaction and hydrosol recycling process. *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 6375-6383.